

UNIVERSITE DU QUEBEC A MONTREAL

GREFFAGE DE MOLECULES ELECTROACTIVES SUR CARBONE POUR LES
ELECTRODES DE SUPERCONDENSATEUR HYBRIDE

THESE

PRESENTEE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

ANNAÏG LE COMTE

FEVRIER 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

La réalisation d'une thèse demande un investissement personnel considérable et l'aboutissement de ce travail représente beaucoup pour le thésard. Prendre du recul et soumettre ses travaux à la critique ne sont pas des exercices faciles, mes premiers remerciements vont donc à tous les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et qui ont apporté un nouvel éclairage sur ces résultats.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr. Serge Palacin, directeur de recherche au CEA Saclay ainsi qu'au Pr. Philippe Barboux de Chimie ParisTech pour avoir été accepté d'être les rapporteurs de ces travaux, pour leurs remarques pertinentes et leurs suggestions lors de la soutenance. J'associe à ces remerciements les professeurs Steen B. Schougaard et Jérôme Claverie de l'Université du Québec à Montréal qui ont suivi l'évolution de ce projet de recherche tout au long de ces trois années ; le Pr. Philippe Poizot de l'Institut des Matériaux de Nantes et le Dr. Patrick Bernard de la SAFT de Bordeaux pour avoir participé au jury et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux et finalement le Pr. Olivier Chauvet de l'Institut des Matériaux de Nantes pour avoir accepté d'être le président de ce jury de thèse. Je demeure très fière d'avoir présenté ce travail devant vous.

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre le laboratoire ST2E de l'Institut des Matériaux de Nantes au sein de l'équipe Supercondensateur/Chantrierie et le laboratoire du Pr. Daniel Bélanger de l'Université du Québec à Montréal. Je remercie donc le Dr. Dominique Guyomard de m'avoir accueillie au sein du ST2E.

Ces trois années ont été placées sous le signe de la chance pour moi. Celle d'avoir pu voyager mais aussi celle d'avoir été extrêmement bien encadrée par deux professeurs passionnés et curieux, toujours enthousiastes à l'idée de faire partager leurs savoirs et qui m'ont toujours encouragée à donner le meilleur de moi-même. J'adresse donc toute mon admiration et ma gratitude au Pr. Thierry Brousse et au Pr. Daniel Bélanger, pour leurs qualités scientifiques bien sûr mais plus encore pour leurs qualités humaines, leur gentillesse, leur dynamisme, leur confiance, et leur humour.

Cette thèse aura été riche en rencontres et en collaborations, je tiens à remercier chaleureusement Richard Retoux, du CRISMAT de Caen pour ses analyses par microscopie électronique en transmission ; le Pr. Alexandre Gagnon et Danny Chhin pour leur mise au point du protocole de synthèse de la 2-aminophénanthrènequinone ainsi que Vincent Fernandez et Jonathan Hamon pour leur aide en spectroscopie de photoélectrons X.

Tant à Montréal qu'à Nantes j'ai travaillé dans des environnements de travail formidables et avec des collègues en or. Je pense tout particulièrement à Cédric, Olivier et Philippe que je remercie pour leur entière disponibilité, leur gentillesse, leurs coups de pouce et leurs conseils avisés. Je pense aussi à tous mes collègues thésards, postdocs, stagiaires de Nantes, de Montréal et d'ailleurs :

Alban, Alexandre, Alexis, Axel, Coco, Diby-Ben, Estelle, Galyna, Greg, Julia, Laudine, Steven pour leur aide et pour les bières au Benelux, les soirées poutines et tous les moments où on a fait les andouilles ensemble.

Etienne, Martin, Mylène, Nicolas, tous les « métallos » de l'équipe ID2M pour leur bonne humeur et pour nos pauses café et nos apéros-Muscadet. Merci à eux qui permettent d'avoir cette ambiance si spéciale et si unique à la Chantrerie.

Mes sincères remerciements vont également à tous les personnels techniques et administratifs et tout particulièrement à Fanch, Dominique et Gwenaël de l'UQAM pour tous leurs coups de main ; ainsi qu'à toutes les personnes avec qui j'ai travaillé, discuté, échangé et dont la liste complète prendrait des pages et des pages.

Et bien sûr il y a ceux qui ont véritablement vécu tout ça avec moi, qui ont dû me supporter au quotidien et qui ont joué un rôle si important dans le succès de cette thèse :

Caro la mélomane, pour ses conseils musicaux et ses conseils tout court.

Camille, ma copine, ma p'tite bichette sur qui j'ai pu tellement compter, pour nos rigolades, pour avoir toujours été là y compris pendant mes coups de mou et qui avec Cédric ont été ma soupape de décompression pendant les quelques jours précédents ma soutenance.

Mes loulous de l'IUT, KJ et Chacha pour nos longues, longues soirées réconfortantes au téléphone.

Je ne saurai jamais assez remercier ma famille, mes grand-mères, mes oncles et tantes, mes cousins et cousines pour avoir toujours été derrière moi.

Mes parents qui j'espère savent déjà que sans eux je n'y serais pas arrivée. Je les remercie tous les deux du fond du cœur pour m'avoir toujours encouragée dans mes choix, pour leur soutien total depuis toujours, leurs encouragements et leurs rassurants conseils.

Gwenn et Yann, parce que vous êtes les meilleurs. J'ai une sacrée chance de vous avoir et on forme une bien belle équipe tous les trois !

Mes dernières pensées sont pour celui qui grâce à cette thèse partage maintenant ma vie. Merci pour ta patience et ton soutien, je n'ai aucune idée de comment se serait passée cette dernière année sans toi. Il aura fallu parcourir quelques kilomètres pour se trouver mais le jeu en valait la chandelle. Je suis heureuse d'avoir vécu tout ça avec toi et je sais qu'il nous reste beaucoup de belles choses à partager ensemble. La plus belle découverte que cette thèse m'aura apportée n'aura définitivement pas été scientifique.

Merci

- « - *C'est une bonne situation ça thésard ?*
- *Vous savez je ne crois pas qu'il y ait de bonnes ou de mauvaises situations, si je devais résumer ma vie aujourd'hui je dirais que c'est d'abord des rencontres. »*

Otis, le scribe

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
ABREVIATIONS, SIGLES ET ACCRONYMES	XIX
RESUME	XXI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	9
BIBLIOGRAPHIE – ETAT DE L’ART	9
1.1 Les processus de stockage électrochimique des charges	9
1.1.1 Le stockage faradique.....	11
1.1.2 Le stockage capacitif.....	13
1.1.3 Le stockage pseudocapacitif.....	18
1.2 Présentation des différent systèmes de stockage	19
1.2.1 Les batteries.....	19
1.2.2 Les supercondensateurs à double-couche électrochimique	24
1.3 Vers des supercondensateurs hybrides	36
1.3.1 Principe de fonctionnement des dispositifs hybrides	38
1.3.2 Conditions pour une utilisation optimale des dispositifs hybrides.....	41
1.3.3 Quelques exemples de supercondesateurs hybrides	43
1.4 Greffage de molécules sur carbone activé	48
1.4.1 Intérêt des molécules de type quinone	51
1.4.2 Immobilisation de l’anthraquinone sur carbone.....	52
1.4.3 Greffage par réduction des sels de diazonium générés <i>in-situ</i>	54
1.5 Objectifs du projet de thèse	75
CHAPITRE II	79
ACTIVITE ELECTROCHIMIQUE DES MOLECULES GREFFEES	79
2.1 Introduction.....	79

2.1.1	Evaluation de la quantité de molécules greffées.....	79
2.1.2	Stratégie proposée.....	82
2.1.3	Résumé de l'article	84
2.2	Article 1. Determination of the quinone loading of a modified carbon powder-based electrode for electrochemical capacitor	85
2.2.1	Abstract.....	85
2.2.2	Introduction.....	86
2.2.3	Experimental.....	88
2.2.4	Results and discussion	90
2.2.5	Conclusion	96
2.2.6	Acknowledgments	97
2.2.7	References.....	97
2.3	Résultats complémentaires.....	99
2.4	Conclusions du chapitre	104
	CHAPITRE III	107
	NOUVELLES STRATEGIES DE GREFFAGE PAR REDUCTION DES SELS DE DIAZONIUM.....	107
3.1	Introduction.....	107
3.1.1	Différentes approches envisagées.....	110
3.1.2	Présentation de la stratégie mise en place.....	115
3.1.3	Résumé de l'article	116
3.2	Article 2. Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media	117
3.2.1	Abstract.....	117
3.2.2	Introduction.....	118
3.2.3	Experimental.....	120
3.2.4	Results and discussion	124
3.2.5	Conclusion	137
3.2.6	Acknowledgments	138
3.2.7	References.....	138
3.2.8	Supplementary data	141

3.3	Conclusions du chapitre.....	145
CHAPITRE IV		147
GREFFAGE SPONTANE DE LA 9,10-PHENANTHRENEQUINONE		147
4.1	Introduction.....	147
4.1.1	Adsorption simple sur carbone activé : comparaison entre l'antraquinone et la phénanthrènequinone.....	149
4.1.2	Résumé de l'article.....	152
4.2	Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone on porous carbon as active electrode material in electrochemical capacitor in alkaline electrolyte	155
4.2.1	Abstract	155
4.2.2	Introduction	156
4.2.3	Experimental	159
4.2.4	Results and discussion.....	165
4.2.5	Conclusions	186
4.2.6	Acknowledgements.....	187
4.2.7	References	187
4.2.8	Electronic supporting information	192
4.3	Conclusions du chapitre.....	203
CHAPITRE V		205
VERS LE DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME HYBRIDE COMPLET		205
5.1	Introduction.....	205
5.1.1	Résumé de l'article.....	212
5.2	Article 4. Effect of grafting phenanthrenequinone molecules on porous carbon on the performance of carbon/Ni(OH) ₂ hybrid supercapacitors.....	215
5.2.1	Abstract	215
5.2.2	Introduction	216
5.2.3	Experimental	220
5.2.4	Results and discussion.....	222
5.2.5	Conclusions	235
5.2.6	Acknowledgments	236
5.2.7	References	236

5.3	Résultats complémentaires	239
5.3.1	Efficacité coulombique des systèmes hybrides	239
5.3.2	Influence de la température de fonctionnement.....	240
5.3.3	Autodécharge des dispositifs hybrides	242
5.4	Conclusions du chapitre	245
CONCLUSIONS GENERALES		249
REFERENCES		261

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure Introduction.1 Diagramme en toile d'araignée comparant les caractéristiques d'un supercondensateur et d'une batterie lithium-ion polymère. Diagramme tiré de Devilliers et al., J. Power Sources, 2014 ¹	4
Figure 1.1 Diagramme de Ragone. Puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique des différents systèmes de stockage électrochimique	10
Figure 1.2 Comportement faradique idéal. Evolution du potentiel en fonction de la charge	12
Figure 1.3 Représentation de la double-couche électrochimique et prédiction de l'évolution de la capacité en fonction du potentiel appliqué à proximité du potentiel de charge nulle (PCN) d'après le modèle de a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman et c) Stern-Gouy-Chapman	13
Figure 1.4 Représentation de la double couche électrochimique d'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern et Grahame	16
Figure 1.5 Comportement capacitif idéal. Evolution du potentiel en fonction de la charge	17
Figure 1.6 a) Schématisation du comportement pseudocapactif de l'oxyde de ruthénium RuO ₂ ¹⁹ et b) Voltamétrie cyclique schématique du MnO ₂ dans K ₂ SO ₄ 0,1M montrant de multiples réactions électrochimiques successives menant à un stockage pseudocapactif. La partie supérieure (rouge) traduit l'oxydation du Mn ³⁺ en Mn ⁴⁺ et la partie inférieure (bleu) traduit la réduction du Mn ⁴⁺ en Mn ³⁺ ²⁰	18
Figure 1.7 Profil de décharge galvanostatique d'une batterie Ni-Cd à différents régimes. D'après ²³	20
Figure 1.8 Diagramme de Ragone comparant les performances de différents types de batteries secondaires. D'après ²⁶	24
Figure 1.9 Représentation schématique d'un supercondensateur chargé	25

Figure 1.10 Comportement électrochimique d'une électrode de carbone activé dans KOH 1M a) voltamétrie cyclique à 10 mV s^{-1} et b) charge/décharge galvanostatique à 2 A g^{-1}	27
Figure 1.11 Dispositif SITRAS SES de Siemens ³⁸	30
Figure 1.12 Principe de fonctionnement des tramways équipés du système MITRAC ³⁹	31
Figure 1.13 Exemples d'applications de supercondensateurs a) ouverture des portes de secours de l'airbus A380, b) grue aéroportuaire stockage de l'énergie lors de la descente du plateau, c) Bluetram de Bolloré et d) tournevis électrique bénéficiant d'une charge complète en 45 sec. ⁴⁰	31
Figure 1.14 Comparaison des domaines de stabilité électrochimique de trois types d'électrolytes : aqueux, organique et liquide ionique. D'après ⁴³	33
Figure 1.15 Représentation schématique de la structure poreuse d'un carbone activé. ³⁴	34
Figure 1.16 Evolution de la capacité normalisée par rapport à la surface développée du matériau en fonction de la taille des pores de carbones dérivés de carbures (CDC). D'après ⁵¹	35
Figure 1.17 Représentation schématique des voltamogrammes cycliques en milieu alcalin KOH 1M a) d'un supercondensateur symétrique carbone/carbone et b) d'un supercondensateur hybride constitué d'une électrode négative de carbone et d'une électrode positive de Ni(OH)_2	38
Figure 1.18 Représentation schématique du profil de potentiel de chacune des électrodes d'un système hybride composé d'une électrode capacitive (vert) et d'une électrode faradique (bleu). D'après ²	41
Figure 1.19 Exemples de dispositifs hybrides carbone/ PbO_2 a) PbC® Battery produit par Axion Power International Inc. ⁶⁵ et b) Intégration d'une UltraBattery dans un véhicule hybride, d'après ⁶⁷	44
Figure 1.20 Système hybride constitué d'une électrode négative de carbone et d'une électrode positive de Ni(OH)_2 dans KOH 1M a) évolution du potentiel de chacune des électrodes par rapport à une électrode de référence Hg/HgO et b) évolution de la tension de cellule du dispositif complet.	46
Figure 1.21 Supercondensateur hybride composé d'une électrode négative de carbone modifié et d'une électrode positive de Ni(OH)_2 fonctionnant en électrolyte alcalin. Effet de l'immobilisation de molécules électroactives sur l'électrode négative.	49

- Figure 1.22 Profil de décharge galvanostatique à $0,5 \text{ mA g}^{-1}$ dans KOH 1M pour une électrode de carbone activé (trait pointillé) et une électrode de carbone activé modifié avec des unités phénanthrènequinone. En inséré : courbes de voltamétrie cyclique correspondantes à 5 mV s^{-1} 50
- Figure 1.23 a) Evolution du potentiel redox de la 2-anthraquinone sulfonate en solution tamponnée en fonction du pH et b) diagramme des réactions électrochimiques possibles. D'après ⁷⁹ 52
- Figure 1.24 Réactions électrochimiques de l'anthraquinone a) en milieu acide et b) en milieu basique 53
- Figure 1.25 Réaction de diazotation en milieu aqueux ou en milieu organique 55
- Figure 1.26 Réaction de dédiazotation hétérolytique ou homolytique d'un cation dizonium ¹¹² 55
- Figure 1.27 Mécanisme de formation du cation nitrosyle en milieu acide. D'après ¹¹⁰ 56
- Figure 1.28 Formation du sel de N-nitrosammonium. D'après ¹¹⁰ 56
- Figure 1.29 Mécanisme de formation du cation benzènediazonium en milieu acide à partir de l'aniline. D'après ¹¹⁰ 57
- Figure 1.30 Mécanisme de diazotation en milieu organique. D'après ¹¹¹ 58
- Figure 1.31 Structure du graphite naturel hexagonal. Illustration tirée de ¹²¹ 59
- Figure 1.32 Représentation schématique de fonctions oxygénées présentes sur les plans de bordure d'un matériau graphitique amorphe. 60
- Figure 1.33 Mécanisme de greffage électrochimique. Mise en évidence de la formation d'un radical aryle par transfert électronique entre l'électrode et le cation diazonium. D'après ⁹⁷ 61
- Figure 1.34 Courbe d'électrogreffage sur carbone vitreux (électrode de travail) par voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans une solution de 1 mM 1-aminoanthraquinone, 3 mM tert-butyl nitrite et 0,1 M Et_4NBF_4 dans l'acétonitrile. Les 5 premiers cycles sont représentés. Une électrode Ag/AgCl et une grille de Pt sont utilisées respectivement comme électrode de référence et contre électrode. 62
- Figure 1.35 Effet de blocage d'une électrode greffée. Voltamétrie cyclique d'un couple $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en solution. 63

Figure 1.36 Mécanisme de greffage spontané sur carbone activé proposé par Toupin et Bélanger ¹⁴¹ . Décarboxylation des fonctions oxygénées de surface concertée avec la dédiazotation du cation diazonium	67
Figure 1.37 Mécanisme de croissance de multicouche proposé par Kariuki et McDermott ^{122,125}	69
Figure 1.38 Mécanismes de formation de liaison azo en cours de greffage proposé par Laforgue <i>et al.</i> ⁹⁰	70
Figure 1.39 Mécanismes de formation de multicouches et de liaisons de type azo en cours de greffage proposés par Doppelt <i>et al.</i> ¹⁴⁷	71
Figure 1.40 Voltamétrie cyclique à 5 mV s ⁻¹ dans KOH 1M pour un carbone activé non modifié (traits pointillés) et greffé avec des entités phénanthrènequinones (trait plein).	74
Figure 1.41 Voltamétrie cyclique à 20 mV s ⁻¹ dans H ₂ SO ₄ 1 M d'un dispositif asymétrique constitué de carbone modifié avec de l'anthraquinone et avec du catéchol comme matériau d'électrode négative et positive.	75
Figure 2.1 Voltamétrie cyclique dans H ₂ SO ₄ (0,1M) à 5 mV s ⁻¹ d'une électrode de carbone non modifié et d'une électrode de carbone greffée avec la 2-aminoanthraquinone.	82
Figure 2.2 Voltamétrie cyclique dans H ₂ SO ₄ (0,1M) à 2 mV s ⁻¹ d'une électrode modifiée à partir de la 1-aminoanthraquinone et de la 1-amino, 5-chloroanthraquinone.	84
Figure 2.3 Analyse thermogravimétrique sous argon à une vitesse de 10°C min ⁻¹ d'une poudre de carbone Black Pearls greffé avec la 1-amino, 5-chloroanthraquinone et évolution par spectrométrie de masse du rapport m/z = 35 pendant le traitement thermique.	99
Figure 2.4 Spectres XPS de survol pour un carbone Black Pearls non modifié (noir) et greffé avec la CIAQ (bleu).	100
Figure 2.5 Spectres de cœur C 1s pour a) un carbone Black Pearls non modifié et b) greffé avec la CIAQ et spectres de cœur O 1s pour c) un carbone Black Pearls non modifié et d) greffé avec la CIAQ.	101
Figure 2.6 Spectres de cœur N 1s pour a) un carbone Black Pearls non modifié et b) greffé avec la CIAQ et spectres de cœur Cl 2p pour c) un carbone Black Pearls non modifié et d) greffé avec la CIAQ et spectres	103
Figure 3.1 Voltamogrammes cycliques d'une électrode de carbone Black Pearls modifiée avec la 1-aminoanthraquinone (1-aminoAQ) enregistrés tous les	

- 200 cycles pendant 1000 cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} . En inséré : évolution de la charge faradique (C g^{-1}) en cours de cyclage. 108
- Figure 3.2 Comportement d'une électrode modifiée avec la 1-aminoAQ (bleu) ou avec la 2-aminoAQ (noir) pendant des cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} dans KOH 1M. a) Evolution de la charge faradique (C g^{-1}) en cours de cyclage et b) Rétention de capacité (%) calculée à partir du 1^{er} cycle en cours de cyclage. 111
- Figure 3.3 Stratégie de greffage proposée par Martin *et al.* pour la formation de ponts moléculaires entre des particules de silicium et des plaques de graphite. D'après ⁹⁹. 113
- Figure 3.4 Description schématique des différentes stratégies de greffage envisagées 114
- Figure 3.5 Comportement d'une électrode modifiée avec la 1,5-diaminoAQ par diazotation simultanée des deux fonctions amine (noir), par diazotation successive en milieu organique (bleu) par diazotation successive en milieu organique puis en milieu aqueux (vert) pendant des cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} dans KOH 1M. a) Evolution de la charge faradique (C g^{-1}) et b) Rétention de capacité (%) calculée à partir du 1^{er} cycle. 115
- Figure 4.1 Equations d'oxydo-réduction de la 9,10-phénanthrènequinone a) en milieu acide et b) en milieu basique 147
- Figure 4.2 Voltamogrammes cycliques à 10 mV s^{-1} dans H_2SO_4 0,1M d'une électrode de carbone Black Pearls adsorbé avec l'AQ (noir) ou avec la PQ (bleu). 148
- Figure 4.3 Voltamogrammes cycliques à 10 mV s^{-1} dans KOH 1M d'une électrode de carbone BP adsorbé avec a) de l'AQ et b) de la PQ avec 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone. Le cycle n°1 (trait plein) et le cycle n°20 (trait pointillé) sont représentés. 150
- Figure 4.4 Image d'une cellule électrochimique. Dégagement orange visible dû à la désorption des molécules d'anthraquinone adsorbée à la surface d'une électrode de carbone activé. 151
- Figure 5.1 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a) voltamogrammes cycliques dans KOH 1M pour différentes vitesses de balayage, b) variation linéaire du courant du pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et c) variation de la capacité (en mA.h) en fonction de la vitesse de balayage ou du temps de charge/décharge (en inséré). 207

- Figure 5.2 Représentation schématique du montage à deux électrodes réalisé208
- Figure 5.3 Montage expérimental avec électrode de référence. Courbes galvanostatiques dans KOH 1M avec un courant imposé de 10 mA représentant l'évolution du potentiel de l'électrode négative de carbone (noire) et de l'électrode positive de Ni(OH)₂ (rouge).210
- Figure 5.4 Courbes galvanostatiques de charge/décharge à 10 mA d'un supercondensateur hybride constitué d'une électrode négative a) de carbone non modifié et b) de carbone greffé avec la PQ. Les variations de potentiel des deux électrodes sont représentées avec l'électrode négative en noir et l'électrode positive en rouge.211
- Figure 5.5 Efficacité coulombique (%) en fonction du courant de charge/décharge imposé pour des systèmes hybrides composés d'une électrode négative de carbone non modifié (noir) ou de carbone greffé avec 0.01 (vert), 0.05 (bleu) ou 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone.239
- Figure 5.6 Influence de la température de fonctionnement sur la capacité totale (a et b) et sur (c et d) la rétention de capacité en cours de cyclage de supercondensateurs hybrides constitués d'une électrode négative (a et c) de carbone non-modifié ou (b et d) greffé avec 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone. Le courant de charge/décharge utilisé est de 20 mA, et les mesures ont été réalisées à 25 (carrés rouges) et 0°C (ronds bleus)241
- Figure 5.7 Autodécharge sous flux d'azote dans KOH 1M de dispositifs constitués d'une électrode négative de carbone non-modifié (noir) ou de carbone greffé avec 0.01 (vert), 0.05 (bleu) et 0.1 (rouge) équivalent d'amine comparé au carbone. Un agrandissement de la courbe pendant les huit 1^{ères} heures est présenté en inséré.243
- Figure 5.8 Autodécharge sous flux d'azote dans KOH 1M d'un dispositif constitué d'une électrode négative de carbone greffé 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone. L'évolution de la tension de cellule est représentée en noir, celle des potentiels des électrodes positive (trait plein) et négative (trait pointillé) en bleu.244
- Figure Conclusion.1 Structure de a) la 9,10-anthraquinone et b) la phénanthrènequinone. La masse molaire M_w , la capacité faradique maximale exprimée par gramme de molécule Q_{max} et le potentiel redox dans KOH 1M $E_{dans\ KOH\ 1M}$ sont donnés pour les deux molécules251
- Figure Conclusion.2 Capacité faradique apportée pour quelques molécules électroactives, exprimée en mAh g⁻¹ de molécules en fonction de leur masse molaire (g mol⁻¹).....260

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Performances de supercondensateurs commerciaux. Données tirées de ^{32,33}	29
1.2 Tableau comparatif des performances électrochimiques des supercondensateurs et des batteries. D'après ¹⁷	37
1.3 Performances électrochimiques de différents supercondensateurs symétriques et hybrides à base d'électrodes capacitives de carbone et d'électrodes faradiques de polymère conducteur. D'après ⁶⁸	45
2.1 Concentrations surfaciques déterminées par XPS pour un carbone Black Pearls non modifié ou greffé avec la CIAQ.	104
2.2 Estimations des concentrations surfaciques de CIAQ greffée sur carbone Black Pearls estimées par intégration des voltamogrammes cycliques, par analyse élémentaire, par analyse thermogravimétrique et par XPS. ^a : les valeurs ont été calculées en considérant une surface développée du carbone greffé égale à 600 m ² g ⁻¹	105

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

ABBREVIATIONS, SIGLES ET ACCRONYMES

1-aminoAQ	1-aminoanthraquinone
1-amino,5-ClAQ	1-amino,5-chloroanthraquinone
2-aminoAQ	2-aminoanthraquinone
2-aminoPQ	2-aminophénanthrènequinone
AAQ	Aminoanthraquinone
ACN	Acétonitrile
AFM	Atomic force microscopy (microscopie à force atomique)
APQ	Aminophénanthrènequinone
AQ	Anthraquinone
Ar	Aromatique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BE	Binding energy (énergie de liaison)
BP	Black Pearls 2000
ClAQ	Chloroanthraquinone
CDC	Carbide-derived carbone (carbone dérivé de carbure)
DMF	Diméthyleformamide
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
EDLC	Electrical double layer capacitor (Condensateur à double couche électrochimique)
Equiv.	Equivalent
ESI	Electrospray ionization (Ionisation par électronébuliseur)
ESR	Equivalent serie resistance (résistance équivalente en série)
FDE	Factorial design of experiments (plan d'expériences)
FT-IR	Fourier-transformed Infrared spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
FWHM	Full width at half maximum (largeur à mi-hauteur)

GES	Gaz à effet de serre
HEV	Hybrid electrical vehicle (véhicule hybride électrique)
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite (graphite pyrolytique hautement orienté)
HRMS	High resolution mass spectrometry (Spectrométrie de masse haute résolution)
IHP	Inner Helmholtz plane (plan interne de Helmholtz)
m.p	melting point (point de fusion)
NMR	Nuclear magnetic resonance (résonance nucléaire magnétique)
OCP	Open circuit potential (potentiel en circuit ouvert)
OHP	Outer Helmholtz plane (plan externe de Helmholtz)
OLC	Onion-like carbon (oignon de carbone)
PANI	Polyaniline
PCN	Potentiel de charge nulle
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PPy	Polypyrrole
PTFE	Polytetrafluoroéthylène
TBN	Tert-butyl nitrite
TEM	Microscopie électronique en transmission (Transmission electron microscopy)
TiC-CD	Titanium carbon carbide derived (carbone dérivé de carbure de titane)
TOF-SIMS	Time of flight-Secondary ion mass spectrometry (temps de vol -spectrométrie de masse à ionisation secondaire)
SOC	State of charge (état de charge)
STM	Scanning tunnel microscopy (microscopie électronique à effet tunnel)
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X (X-ray photoelectron spectroscopy)

RESUME

Aujourd'hui, la planète entière est consciente de la nécessité de développer de nouvelles sources d'énergie durables et respectueuses de l'environnement. Ces sources pour la plupart intermittentes (solaire, éolien) doivent être associées à des systèmes de stockage.

Parmi les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, on distingue principalement les batteries et les supercondensateurs. Les batteries stockent l'énergie de façon faradique et présentent donc des énergies spécifiques élevées. Le stockage des charges dans les supercondensateurs est basé sur des processus capacitifs qui assurent de fortes puissances spécifiques et des durées de vie quasi-infinie. Les systèmes hybrides combinent une électrode de batterie avec une électrode de supercondensateur. L'électrode faradique augmente la capacité stockée pendant que l'électrode capacitive maintient des cinétiques de réaction rapides.

Dans cette thèse nous avons développé des stratégies pour augmenter la densité d'énergie stockée de ces systèmes. L'approche retenue a été le greffage covalent de molécules électroactives à la surface d'un carbone poreux pour ajouter une contribution faradique à la capacité totale de l'électrode de supercondensateur.

La chimie des sels de diazonium a été utilisée pour la modification des poudres de carbone. Un intérêt particulier a été porté sur le choix de la molécule. La formation d'une liaison forte entre la molécule et le substrat a été démontrée par différentes techniques de caractérisation. Finalement, l'assemblage et le cyclage de

dispositifs complets ont prouvés que le greffage permet une augmentation de la densité d'énergie sans impacter sur la densité de puissance.

INTRODUCTION

Aujourd'hui en 2014, la planète entière est consciente de la nécessité de développer de nouvelles sources d'énergie durables et respectueuses de l'environnement. Cette problématique sera à l'évidence une des préoccupations majeures du XXIème siècle. Le développement de ces nouvelles sources d'énergie et des systèmes de stockage associés est pressé par l'action conjointe de deux facteurs, à la fois l'épuisement des ressources énergétiques actuelles et l'augmentation exponentielle de la demande.

La population mondiale s'élève aujourd'hui à 7,2 milliards d'individus et pourrait atteindre 9,6 milliards en 2050. La mobilité de plus en plus importante des populations ainsi que l'utilisation accrue d'appareils électroniques (téléphones portables, ordinateurs, etc.) créent une forte augmentation de la demande pour de nouveaux systèmes de stockage de l'énergie. Parallèlement, toute la production énergétique actuelle est basée sur l'utilisation de combustibles fossiles, principalement le pétrole. En plus d'être une ressource limitée et non renouvelable, son exploitation et son utilisation sont responsables d'émissions importantes de gaz à effet de serre (GES) qui favorisent le réchauffement climatique. Les climatologues ont constaté une augmentation de la température moyenne du globe de 0,6°C au cours du XXe siècle, les secteurs des transports et de l'automobile jouant un rôle prépondérant dans la production de ces GES.

Au cours des dernières années, les pouvoirs publics ont pris conscience de ces problématiques à la fois économiques et environnementales et ont mis en place des politiques incitatives en faveur de la diminution de ces émissions de GES à l'échelle

mondiale et nationale. Toutes les grandes puissances mondiales mettent aujourd'hui en place des politiques tournées vers le développement durable. Le protocole de Kyoto, signé en 1997, engageait les 184 états signataires à réduire leurs émissions de GES de 5% sur la période 2008-2012. Suite à quoi, aux termes de l'accord de Copenhague en 2009 le Canada s'est engagé à ramener d'ici 2020 ses émissions à 17 % sous le niveau de 2005. En France, le Grenelle de l'environnement, instauré en 2007, impose une réduction des émissions de CO₂ de 20 % dans le secteur des transports et des aides gouvernementales sous forme de crédit d'impôts poussent les particuliers à améliorer le rendement énergétique de leur logement en utilisant des sources d'énergie propre. Ceci s'inscrit dans la stratégie mise en place en France pour réduire d'un facteur 4 nos émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050 et dans le cadre des objectifs de la loi du 3 août 2009 (réduction de – 38 % des consommations d'énergie du parc de bâtiment d'ici 2020, développement des énergies renouvelables à hauteur de 23 % de la consommation finale d'énergie d'ici 2020)¹. Ces réformes énergétiques et l'accomplissement de ces objectifs doivent donc passer par une transformation du parc automobile vers des véhicules hybrides ou tout-électrique et par l'utilisation de sources d'énergie propre, comme le solaire ou l'éolien. Un des problèmes lié à l'utilisation de ces sources d'énergie demeure l'intermittence de la production. Elles doivent donc être associées à des systèmes de stockage qui vont permettre d'ajuster la production à la consommation pour limiter les pertes. L'énergie non nécessaire immédiatement est donc stockée en vue d'une utilisation ultérieure et sera restituée en fonction des besoins.

¹ Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, Le crédit d'impôt développement durable dédié aux travaux d'économies d'énergie et aux équipements d'énergies renouvelables - Janvier 2014, [Http://www.developpement-durable.gouv.fr/Le-Credit-D-Impot-developpement,28834.html](http://www.developpement-durable.gouv.fr/Le-Credit-D-Impot-developpement,28834.html). (2014).

C'est dans ce contexte énergétique et économique mondial que la recherche scientifique sur le stockage électrochimique de l'énergie a explosé au cours des 30 dernières années. Ces recherches sont principalement basées sur le développement de nouveaux matériaux ou de nouvelles technologies dans le domaine des batteries et des supercondensateurs.

Les dispositifs de stockage électrochimique sont caractérisés et classés en fonction de trois grandeurs : l'énergie spécifique (Wh kg^{-1}) qui indique la quantité d'énergie stockée, la puissance spécifique (W kg^{-1}) qui traduit la rapidité avec laquelle l'énergie peut être libérée et la durée de vie en cyclage. Le dispositif « idéal » devrait donc présenter pour ces trois grandeurs des valeurs les plus élevées possibles. Néanmoins, elles dépendent directement des matériaux choisis et des processus de stockage en jeu.

Les matériaux faradiques vont permettre d'atteindre les énergies spécifiques les plus élevées. Le mécanisme de stockage des charges est basé sur des réactions d'oxydo-réduction des matériaux d'électrode et la capacité faradique ne dépend que de la masse de matériau actif. Dans la mesure où toute la masse et donc tout le volume du matériau actif vont être impliqués dans ces réactions, la capacité stockée sera élevée. Cependant, la puissance spécifique va être limitée par les cinétiques lentes de réaction, la conductivité ionique et électronique des matériaux et la résistivité du dispositif. De plus, les changements de degré d'oxydation, éventuellement accompagnés d'un changement de phase, vont conduire à une dégradation progressive des matériaux d'électrodes et donc diminuer la durée de vie en cyclage de ces dispositifs.

D'un autre côté, si l'on cherche à obtenir des puissances spécifiques élevées, il sera plus approprié de se tourner vers des matériaux capacitifs. Dans ces derniers, le mécanisme de stockage des charges repose majoritairement sur des interactions électrostatiques entraînant la formation d'une double couche électrochimique à

l'interface électrode/électrolyte. L'énergie va ainsi pouvoir être stockée et restituée extrêmement rapidement. De plus, l'absence de réactions d'oxydo-réduction au niveau des matériaux d'électrode va permettre d'assurer des cyclabilités supérieures à 1 million de cycles. Toutefois, la capacité stockée et donc l'énergie spécifique vont dépendre de la surface de l'électrode accessible aux ions de l'électrolyte. La capacité sera donc limitée dans ces systèmes pour lesquels la surface spécifique des matériaux d'électrodes ne pourra être augmentée à l'infini.

L'augmentation de l'énergie spécifique se fait donc généralement au détriment de la puissance spécifique et de la durée de vie. Il est donc habituellement nécessaire de trouver un compromis et de choisir les matériaux d'électrode spécifiquement en fonction de l'application visée. Le diagramme en toile d'araignée présenté à la Figure Introduction.1 par exemple, illustre tout à fait ce compromis en comparant les performances d'un supercondensateur et d'une batterie lithium-ion polymère.

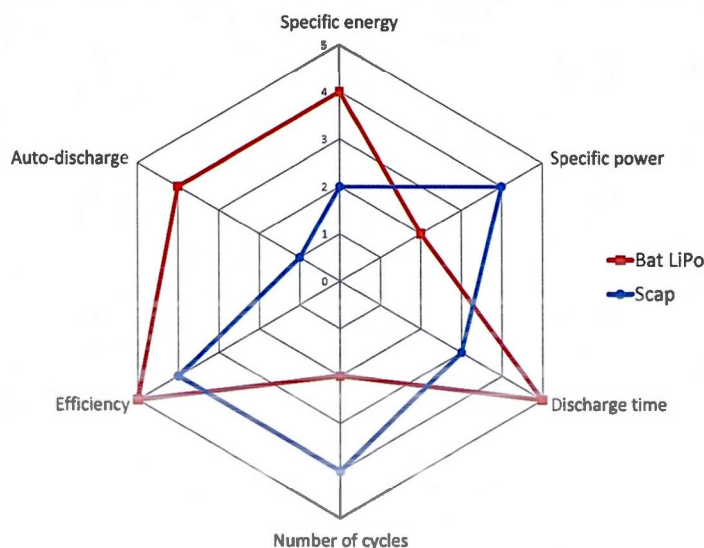


Figure Introduction.1 Diagramme en toile d'araignée comparant les caractéristiques d'un supercondensateur et d'une batterie lithium-ion polymère. Diagramme tiré de Devilliers et al., J. Power Sources, 2014 ¹

Les batteries et les supercondensateurs sont des systèmes complémentaires et sont souvent utilisés conjointement. Leurs différentes caractéristiques électrochimiques résultent directement des processus de stockage mis en jeu dans les deux cas. Les batteries stockent l'énergie de façon faradique et présentent donc des énergies spécifiques élevées. Elles seront utilisées dans des applications de stockage, comme par exemple les batteries plomb/acide ou nickel/cadmium employées dans la plupart de nos voitures. A contrario, le stockage des charges dans les supercondensateurs est basé sur des processus capacitifs qui assureront de fortes puissances spécifiques et des durées de vie quasi-infinies. Grâce à sa stabilité thermique et chimique et à sa conductivité électronique élevée, c'est le carbone activé poreux qui est ici le matériau de choix.

Au début des années 1990 a émergé l'idée de développer des systèmes dits hybrides en combinant une électrode de batterie avec une électrode de supercondensateur pour allier le meilleur des deux mondes ^{2,3}. L'électrode faradique permet d'augmenter les capacités stockées pendant que l'électrode capacitive maintient des cinétiques de réactions rapides. Les systèmes carbone/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en particulier ont fait leur preuve et sont actuellement commercialisés par les sociétés russe et française ESMA et SAFT. Dans ce type de dispositif, l'électrode faradique de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ possède une capacité très supérieure à celle l'électrode carbonée. C'est donc l'électrode capacitive qui va limiter la capacité du système complet et par voie de conséquence sa densité d'énergie.

Ce projet de thèse a donc consisté à développer de nouvelles stratégies pour augmenter la capacité des électrodes carbonées de supercondensateurs et donc *a fortiori* les performances électrochimiques de dispositifs hybrides carbone/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'approche que nous avons choisie consiste à immobiliser des molécules organiques électroactives à la surface du carbone de façon à ajouter une contribution faradique à la capacité totale de l'électrode. Le stockage de l'énergie à partir de composés

organiques est un sujet tout à fait actuel avec notamment le développement récent de batteries toutes-organiques ⁴⁻⁶. Pour optimiser la cyclabilité du système hybride envisagé, il a tout de suite paru primordial de former une liaison forte entre les molécules organiques et le substrat de carbone. Pour ce faire la méthode de réduction des cations diazonium générés *in-situ* a été utilisée. En effet, cette méthode de fonctionnalisation peut être induite spontanément sur des poudres de carbone et permet de lier de façon covalente les molécules au substrat.

Cette thèse a été réalisée en cotutelle et s'inscrit dans le cadre d'une collaboration internationale de longue date entre l'Université du Québec à Montréal et l'Université de Nantes. L'étude et la compréhension des phénomènes associés au greffage ont été effectuées à Montréal au sein du laboratoire du Pr. Daniel Bélanger spécialiste de cette méthode de fonctionnalisation. L'évaluation des performances électrochimiques des systèmes complets a été réalisée à Nantes, bénéficiant ainsi de l'expertise du Pr. Thierry Brousse au sein de l'équipe ST2E de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel en matière de stockage électrochimique de l'énergie. La finalité de cette thèse a été de développer un supercondensateur électrochimique hybride carbone/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et d'utiliser des stratégies de fonctionnalisation du carbone pour améliorer les performances de ces dispositifs, notamment sa densité d'énergie et sa cyclabilité.

Ce manuscrit de thèse se décompose en 5 chapitres et est rédigé sous la forme d'une thèse par articles. Après une introduction bibliographique dans le premier chapitre, 4 articles ayant été acceptés, soumis à des revues scientifiques à comité de lecture ou en préparation présenteront les résultats obtenus. Dans chacun de ces 4 chapitres une introduction exposera le contexte, les expériences préliminaires ainsi que le cheminement scientifique ayant conduit à l'écriture de l'article.

Le 1^{er} chapitre fera un état de l'art des différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie et présentera le principe de fonctionnement des

supercondensateurs hybrides. Dans une 2^{ème} partie nous nous attarderons sur le greffage par réduction des sels de diazonium, en particulier sur les mécanismes en jeu dans le cas de la fonctionnalisation d'un substrat carboné.

Dans un 1^{er} temps, nous nous sommes intéressés au greffage d'anthraquinone sur carbone activé. Le 2^{ème} chapitre présentera des caractérisations des couches greffées qui ont permis une vérification de l'électroactivité de toutes les molécules greffées et une estimation la plus précise possible de la concentration d'espèces greffées sur le substrat. Les performances en cyclage des électrodes greffées en milieu alcalin ont ensuite été évaluées.

Des résultats préliminaires en cyclage ayant montré une mauvaise stabilité de l'anthraquinone à pH basique, le chapitre 3 exposera une nouvelle approche de fonctionnalisation locale, à proximité directe du substrat, favorisant le greffage covalent au détriment d'une adsorption des espèces. Cette nouvelle méthodologie, plus simple et moins polluante, a amélioré l'efficacité de la réaction de greffage et de façon concomitante la cyclabilité des électrodes modifiées.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de l'influence de la molécule greffée sur les performances des électrodes. Nous rapporterons dans ce chapitre pour la 1^{ère} fois le greffage spontané d'une nouvelle molécule, la 9,10-phénanthrènequinone. Une caractérisation complète de toutes les étapes, de la synthèse de la molécule jusqu'aux tests en cyclage des électrodes, sera présentée démontrant la formation d'une liaison forte entre la molécule et le substrat.

Finalement, les électrodes de carbone greffé avec la 9,10-phénanthrènequinone ayant montré d'excellents résultats en cyclage, l'assemblage et l'évaluation des performances des supercondensateurs hybrides complets carbone greffé/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ seront présentés dans le chapitre 5.

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE – ETAT DE L'ART

1.1 Les processus de stockage électrochimique des charges

Il existe trois catégories de systèmes qui permettent le stockage et la conversion électrochimique de l'énergie : les piles à combustible, les batteries et les supercondensateurs. Si les processus de stockage des charges sont différents pour ces trois types de dispositifs, ils sont néanmoins tous constitués de deux électrodes (anode et cathode) plongées dans un électrolyte ⁷. L'électrolyte doit présenter une bonne conduction ionique de façon à acheminer les ions de l'une à l'autre des électrodes. Les matériaux d'électrode doivent quant à eux être bons conducteurs électroniques pour transporter les électrons vers le circuit extérieur.

La Figure 1.1 représente un diagramme de Ragone qui est très communément utilisé pour comparer les performances électrochimiques de ces différents systèmes de stockage. L'énergie spécifique (en Wh kg⁻¹) représente la quantité de charge stockée par le dispositif et la puissance spécifique (en W kg⁻¹) exprime la vitesse à laquelle cette énergie va être délivrée. Pour certaines applications dans le domaine des transports notamment, il peut être plus judicieux d'exprimer ces grandeurs par unité de volume et non pas par unité de masse. Dans le capot moteur d'un véhicule par exemple, la place dédiée à la batterie est limitée, la plus grande quantité d'énergie possible devra être stockée dans un volume donné. On parlera dans ce cas d'énergie volumique ou de densité d'énergie (en Wh L⁻¹) et de la même façon de puissance volumique ou de densité de puissance (en W L⁻¹) ⁷.

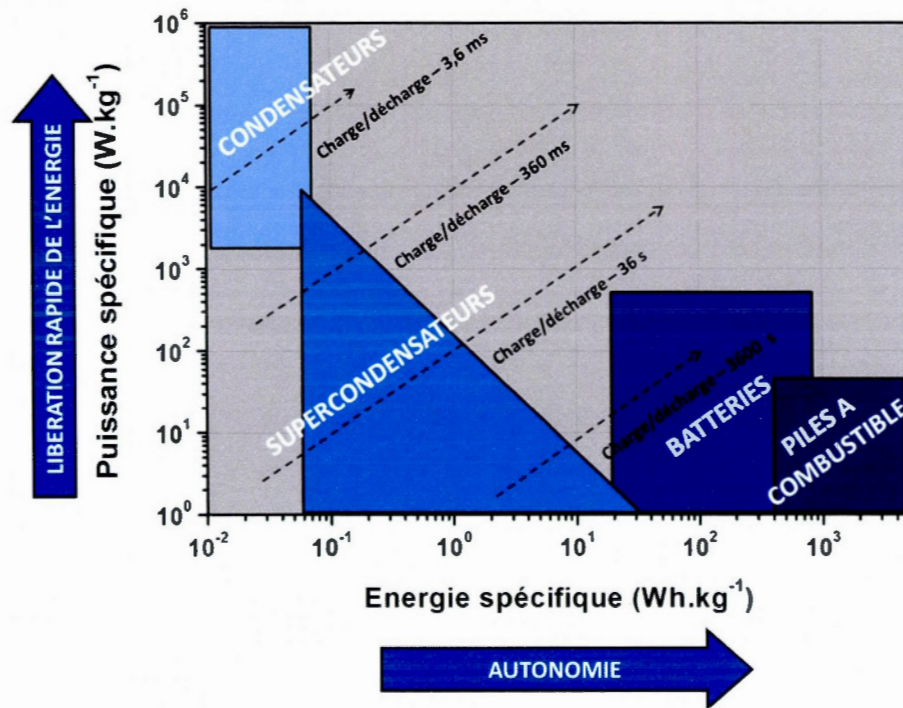


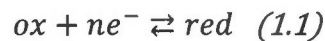
Figure 1.1 Diagramme de Ragone. Puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique des différents systèmes de stockage électrochimique

Les batteries et les piles à combustible sont caractérisées par des énergies spécifiques très élevées (de 10 à 100 Wh kg^{-1}) mais par de faibles puissances spécifiques ($< 1 \text{ kW kg}^{-1}$). A l'inverse les condensateurs diélectriques conventionnels stockent très peu d'énergie mais la libère en quelques millisecondes. Les supercondensateurs sont des systèmes extrêmement intéressants puisqu'ils se placent entre les condensateurs diélectriques et les batteries aussi bien en termes d'énergie spécifique que de puissance spécifique. Concernant les applications dans lesquelles ils sont utilisés, les supercondensateurs et les batteries ne sont pas pour autant en concurrence mais demeurent tout à fait complémentaires. Les batteries seront utilisées pour des applications de stockage et les supercondensateurs vont être typiquement

employés pour des applications de puissance où il sera nécessaire de délivrer des « pics » d'énergie ⁸. Ces différences de performances électrochimiques entre les batteries et les supercondensateurs découlent directement du fait que les processus de stockage des charges sont différents dans les deux cas : le stockage des charges est réalisé via des processus faradiques dans une batterie et capacitifs dans un supercondensateur.

1.1.1 Le stockage faradique

On parle de stockage faradique des charges, lorsqu'un transfert électronique a lieu et entraîne un changement de degré d'oxydation du matériau d'électrode.



Cette réaction va s'accompagner d'une variation de l'enthalpie libre du système égale à :

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1.2)$$

Avec F : la constante de Faraday = 96487 C mol⁻¹, n : le nombre d'électrons échangés, et E⁰ : le potentiel standard de la réaction (V).

La charge stockée Q_{stockée} va dépendre uniquement de la masse de matériau actif et du nombre d'électrons échangés dans la réaction redox. Q_{stockée}, exprimée en mAh par gramme de matière active, est donnée par la relation suivante où M_{ox} représente la masse molaire de la forme oxydée du matériau, n et F ont les mêmes significations que précédemment.

$$Q_{stockée} [mAh g^{-1}] = \frac{1}{3,6} \times \frac{n \times F [C mol^{-1}]}{M_{ox} [g mol^{-1}]} \quad (1.3)$$

Lorsque le stockage est purement faradique, le potentiel de l'électrode varie relativement peu en termes d'amplitude et peut même être quasi-constant lorsque la réaction d'électrode implique un processus biphasique ($\Delta G^0 = 0$, cf. Figure 1.2). L'énergie accumulée par ces systèmes (exprimée ici en joule) est donc donnée par la relation suivante :

$$E = \int U dQ = U \int dQ = UQ \quad (1.4)$$

Avec Q : la charge stockée (C) et E : le potentiel de la réaction électrochimique (V).

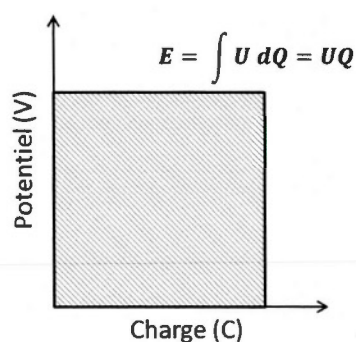


Figure 1.2 Comportement faradique idéal. Evolution du potentiel en fonction de la charge

La Figure 1.2 représente l'évolution du potentiel en fonction de la charge dans le cas d'un stockage faradique idéal. Le potentiel reste constant jusqu'à la transformation complète de tout le matériau et l'aire sous la courbe donne la valeur de l'énergie stockée.

1.1.2 Le stockage capacitif

Contrairement au stockage faradique précédemment décrit, le stockage capacitif des charges n’implique aucune réaction rédox au niveau des matériaux d’électrodes. Le stockage des charges est réalisé électrostatiquement via la formation de la « double couche électrochimique » à l’interface électrode/électrolyte. Plusieurs modèles ont été successivement proposés pour décrire les phénomènes régissant la formation de cette double couche électrochimique.

1.1.2.1 Description du modèle de la double couche électrochimique

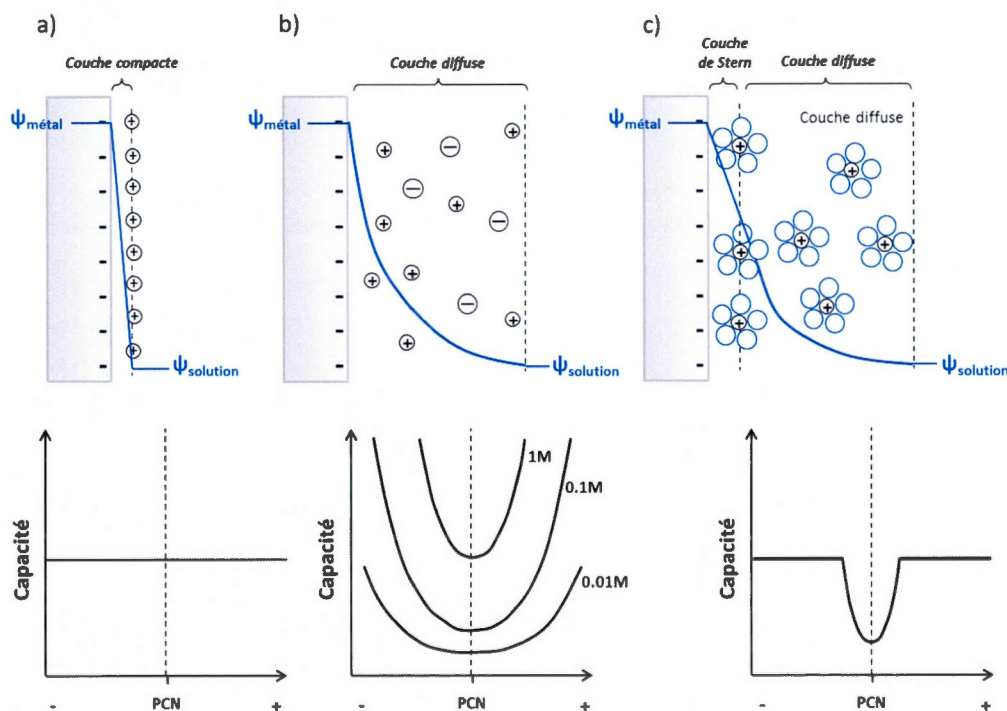


Figure 1.3 Représentation de la double-couche électrochimique et prédiction de l’évolution de la capacité en fonction du potentiel appliqué à proximité du potentiel de charge nulle (PCN) d’après le modèle de a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman et c) Stern-Gouy-Chapman

Modèle de Helmholtz. Lorsque qu'une électrode métallique est plongée dans un électrolyte et qu'aucune réaction électrochimique n'a lieu, on dit qu'elle est « idéalement polarisée »⁹. Le 1^{er} modèle le plus simple décrivant les phénomènes électrostatiques qui ont lieu lorsqu'une électrode métallique idéalement polarisée est plongée dans une solution électrolytique a été proposé par Helmholtz en 1879¹⁰. Les métaux étant de très bons conducteurs électroniques, tout excès de charge dans un métal est localisé à sa surface⁹. Lorsqu'on applique une polarisation à l'électrode, l'excès de charge à sa surface va être compensé par une adsorption des ions de l'électrolyte de charge opposée. L'hypothèse de Helmholtz étant que la charge ionique existante en solution est elle aussi localisée en surface formant une double couche compacte (cf. Figure 1.3a), il a donc proposé de modéliser l'interface électrode/électrolyte par un simple condensateur diélectrique. Les phénomènes en jeu étant purement électrostatiques, la capacité de l'électrode va être proportionnelle à la permittivité de l'électrolyte (ϵ) et à la surface de l'électrode (A) et inversement proportionnelle à la distance de séparation entre les charges selon la relation suivante :

$$C[F] = \frac{\epsilon_0 \epsilon [F \, m^{-1}] A [m^2]}{d [m]} \quad (1.5)$$

Avec ϵ_0 : la permittivité du vide = $8,84 \cdot 10^{-12} \, F \, m^{-1}$

Ce modèle a l'avantage d'être très simple mais présente des limites évidentes puisqu'il prédit que la capacité est indépendante du potentiel et qu'il ne tient pas compte d'effet de dilution de l'électrolyte.

Modèle de Gouy-Chapman. Pour pallier les limites du modèle de Helmholtz, Gouy et Chapman ont parallèlement proposé la formation d'une couche dite « diffuse » issue de la compétition entre les forces électrostatiques et l'agitation thermique dans

l'électrolyte. Plus on s'éloigne de la surface de l'électrode, plus l'agitation thermique devient majoritaire au détriment des forces électrostatiques, ce qui va entraîner une diminution progressive de la concentration des charges (cf. Figure 1.3b). En 1910, Gouy fut le premier à introduire dans l'expression de la double couche un facteur de fluctuation thermique ¹¹. Les ions de la double couche ne peuvent pas rester statiques dans la couche compacte et sont soumis à l'agitation thermique dans l'électrolyte d'après la loi de Boltzmann. En 1913, Chapman utilise l'équation de distribution d'énergie de Boltzmann et l'équation de Poisson pour proposer un traitement mathématique complet de la couche diffuse proposée par Gouy ¹². Leur modèle prédit qu'une augmentation de la concentration de l'électrolyte ou un écart de potentiel par rapport au potentiel de charge nulle va entraîner une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et donc une augmentation de la capacité.

Modèle de Stern. Les limitations du modèle de Gouy-Chapman apparaissent directement sur la Figure 1.3b où est représentée l'évolution de la capacité en fonction du potentiel appliqué et de la concentration de l'électrolyte. En effet, Gouy et Chapman ont considéré les ions en solution comme des charges ponctuelles pouvant se rapprocher à une distance infiniment petite de la surface de l'électrode ce qui entraîne, pour des polarisations élevées, une importante surestimation de la capacité. En 1924, Stern réunit les deux modèles précédents en tenant compte de la dimension finie des ions solvatés ¹³. Il définit le *plan de Stern* qui correspond à la distance minimale à laquelle les ions solvatés peuvent s'approcher de l'électrode et qui peut être assimilée à la couche compacte de Helmholtz. Au-delà du *plan de Stern* se forme la couche diffuse selon le modèle prédit par Gouy-Chapman. Analytiquement le modèle de Stern correspond à la somme des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman, la capacité de double couche va donc être égale à la somme des deux capacités en série :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diffuse}} \quad (1.6)$$

Modèle de Grahame. Jusqu'à présent dans les 3 modèles précédents l'adsorption des ions à la surface de l'électrode était considérée comme non-spécifique. Cependant des anions désolvatés en particulier peuvent être adsorbés de façon irréversible à la surface de l'électrode⁹. Finalement en 1947, Grahame divise la couche de Stern en deux¹⁴. Le *plan interne de Helmholtz* (Inner Helmholtz plane ou IHP) situé à une distance x_1 de l'électrode qui contient des molécules de solvant et qui passe par le centre électrique des espèces adsorbées spécifiquement. Les ions solvatés ne peuvent approcher l'électrode qu'à une distance x_2 qui va définir le *plan externe de Helmholtz* (Outer Helmholtz plane ou OHP).

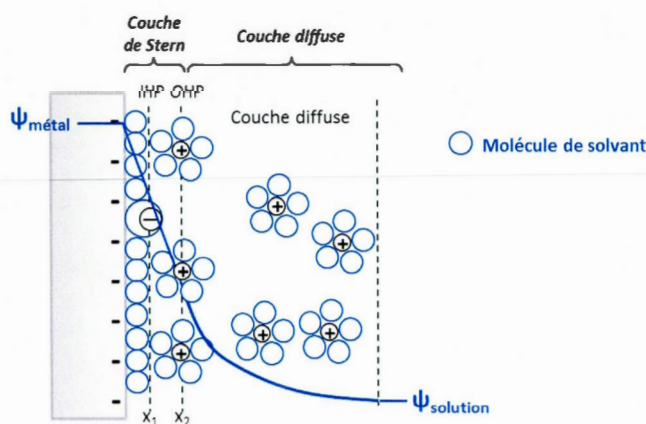


Figure 1.4 Représentation de la double couche électrochimique d'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern et Grahame

D'après la Figure 1.4, l'épaisseur totale de la double couche sera donc égale à la somme du diamètre des ions solvatés (x_2) et de l'épaisseur de la couche diffuse. Les anions sont généralement plus gros mais moins solvatés que les cations. L'épaisseur x_2 va donc varier selon que l'on se situe à l'électrode positive ou

négative. Prenons l’exemple d’un électrolyte aqueux KOH 1M, les rayon solvatés des ions K^+ et OH^+ sont égaux à 1,33 et 1,76 Å respectivement ¹⁵. Si maintenant on choisit un électrolyte organique classique comme le sel tétraéthylammonium tétrafluoroborate $Et_4N^+ BF_4^-$, le rayon des ions solvatés dans l’acétonitrile augmente jusqu’à 1,30 et 1,16 nm respectivement ¹⁶. L’épaisseur de la couche diffuse quant à elle dépend de la concentration ionique de l’électrolyte. Typiquement en milieu aqueux à 25 °C dans le cas d’un électrolyte 1:1 de concentration 1M, l’épaisseur de la couche diffuse est de l’ordre de 3 Å, elle passe à 30,4 Å lorsque la concentration diminue à $10^{-2}M$ ⁹.

Lorsque le stockage est purement capacitif, les électrodes sont dites *polarisables* car l’état de charge va dépendre du potentiel appliqué. Dans le cas d’un comportement capacitif idéal, la charge varie linéairement avec le potentiel. L’énergie stockée correspond à l’aire sous la courbe potentiel = f(charge) représentée à la Figure 1.5 et est donnée la relation :

$$E = \int U dQ = \frac{1}{2} Q U = \frac{1}{2} C U^2 \quad (1.7)$$

Avec Q : la charge stockée (C), C : la capacité (F) et U : le potentiel appliqué (V).

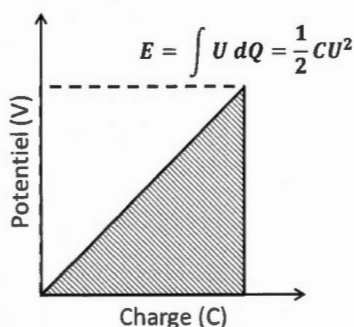


Figure 1.5
charge

Comportement capacitif idéal. Evolution du potentiel en fonction de la

1.1.3 Le stockage pseudocapacitif

Le terme de « pseudocapacité » a été introduit pour la 1^{ère} fois par Conway ¹⁷ pour décrire l'électrosorption d'hydrogène sur une électrode métallique. Il définit cette notion lorsque le transfert de charges nécessaire à une réaction faradique, pour des raisons thermodynamiques, dépend du potentiel, contrairement à une réaction Nernstienne qui a lieu idéalement à potentiel constant ¹⁸. La capacité des électrodes pseudocapacitives va donc être fonction du potentiel. Dans la plupart des cas le stockage pseudocapacitif a lieu uniquement à l'extrême surface du matériau ce qui assure une très bonne réversibilité des réactions électrochimiques, comme présenté à la Figure 1.6. Les cinétiques de transfert de charge de ces réactions sont suffisamment rapides pour que leur comportement en charge/décharge soit comparable à celui d'une électrode purement capacitive. On retrouve ces phénomènes dans des polymères conducteurs ou dans certains métaux de transition qui présentent plusieurs degrés d'oxydation comme le dioxyde de ruthénium RuO_2 ou le dioxyde de manganèse MnO_2 .

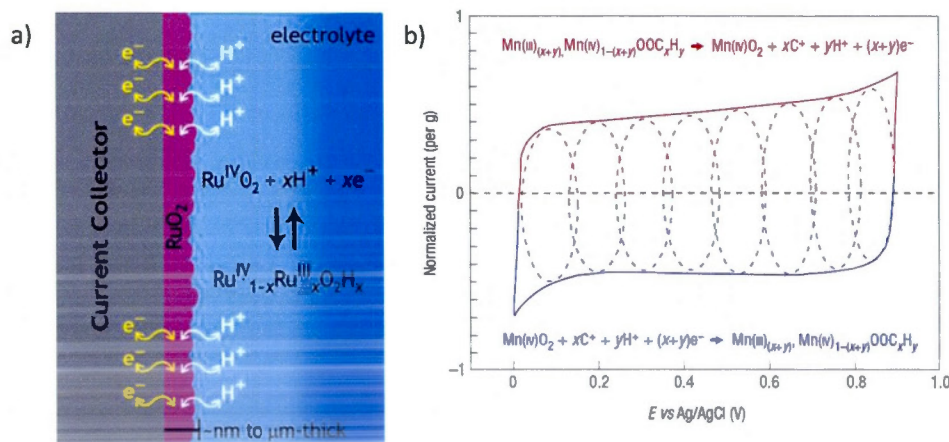


Figure 1.6 a) Schématisation du comportement pseudocapactif de l'oxyde de ruthénium RuO_2 ¹⁹ et b) Voltamétrie cyclique schématisée du MnO_2 dans K_2SO_4 0,1M montrant de multiples réactions électrochimiques successives menant à un stockage pseudocapactif. La partie supérieure (rouge) traduit l'oxydation du Mn^{3+} en Mn^{4+} et la partie inférieure (bleu) traduit la réduction du Mn^{4+} en Mn^{3+} ²⁰.

1.2 Présentation des différents systèmes de stockage

Maintenant que les différents processus de stockage électrochimique des charges ont été définis, il est important de les relier aux différents dispositifs : batterie ou supercondensateur.

1.2.1 Les batteries

Par rapport aux supercondensateurs et aux piles à combustible, ce sont les batteries qui dominent largement le marché des systèmes de stockage électrochimiques ⁷. On en distingue deux catégories : les batteries primaires, dénommées « piles » en français, qui sont assemblées chargées et délivrent leur énergie pendant une unique décharge, c'est le cas des piles alcalines par exemple, et les batteries secondaires, appelées accumulateurs en français, qui sont-elles rechargeables, comme par exemple les batteries au plomb, nickel-cadmium (Ni-Cd), Ni-hydrures métalliques (Ni-MH) ou lithium-ion (Li-ion) ²¹. On peut noter que le terme « batterie » a initialement été utilisé pour dénommer un ensemble d'éléments associés (accumulateurs) ayant la même fonction.

1.2.1.1 Energie spécifique et puissance spécifique

Le stockage électrochimique dans les batteries s'appuie sur des processus faradiques. Les matériaux des deux électrodes (anode et cathode) vont donc subir des réactions d'oxydo-réduction qui vont modifier le degré d'oxydation des espèces présentes dans chacune d'elles. Idéalement, ce changement d'un état d'oxydation à un autre a lieu à potentiel constant, jusqu'à ce que la quasi-totalité d'une phase soit convertie en l'autre ²². La capacité faradique est classiquement exprimée en mAh g^{-1} et ne dépend que de la masse de matériau actif. La Figure 1.7 présente les

courbes de décharge galvanostatique d'une batterie Ni-Cd sur lesquelles on distingue bien le plateau à 1,2 V caractéristique d'une réaction faradique. Dans le domaine des batteries, le courant de décharge est souvent exprimé en régime C, ou « C rate » en anglais. Cette valeur est une mesure de la vitesse à laquelle la batterie peut être complètement déchargée jusqu'à délivrer sa capacité maximale. Lorsque l'on décharge une batterie à un régime 1C, le courant de décharge sera tel que la capacité maximale sera obtenue au bout d'une heure. Sur la Figure 1.7, la décharge complète de la batterie est effectuée en 1h, 15min ou 5h pour les régimes de décharge 1C, 4C et 0,2C respectivement.

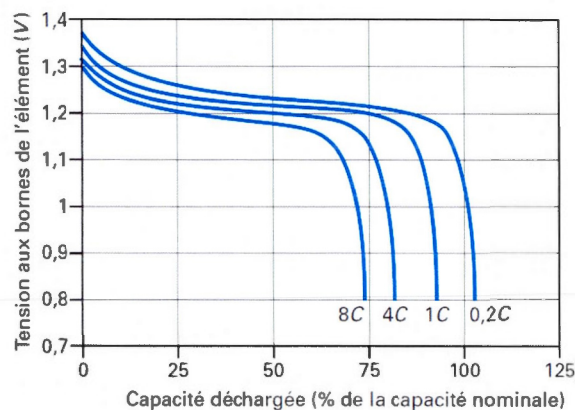


Figure 1.7 Profil de décharge galvanostatique d'une batterie Ni-Cd à différents régimes. D'après ²³.

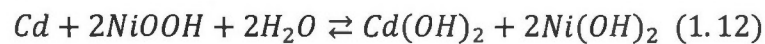
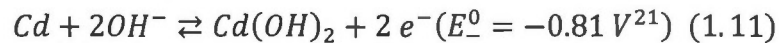
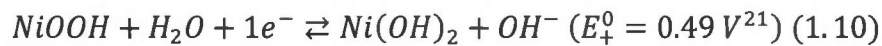
L'énergie spécifique (Wh kg^{-1}) est donnée par le produit de la capacité et de la tension de cellule.

$$E [\text{Wh kg}^{-1}] = Q [\text{Ah g}^{-1}] \times U [\text{V}] \quad (1.8)$$

La puissance spécifique ($W\ kg^{-1}$) est obtenue en divisant l'énergie spécifique par le temps de décharge.

$$P\ [W\ kg^{-1}] = \frac{E\ [Wh\ kg^{-1}]}{t_{décharge}\ [h]} \quad (1.9)$$

Dans le cas d'une batterie Ni-Cd par exemple, les réactions électrochimiques en jeu sont les suivantes ²¹



En tenant compte de la masse totale de matière active ($m_{\text{électrode positive}} + m_{\text{électrode négative}}$), la capacité maximale théorique du système sera égale à $162\ Ah\ kg^{-1}$, ce qui correspond à une énergie spécifique de $211\ Wh\ kg^{-1}$. Néanmoins, en pratique cette valeur est minorée par les autres constituants de la batterie. En effet, l'énergie d'une batterie est donnée en $Wh\ kg^{-1}$ du système complet constitué des collecteurs de courant, de l'électrolyte, du séparateur et de l'emballage. Tous ces éléments vont apporter une « masse morte », non active électrochimiquement, qui va finalement représenter environ les 2/3 de la masse du dispositif complet.

L'énergie spécifique des batteries sera donc élevée mais la puissance spécifique va être limitée par les cinétiques lentes de réaction, la conductivité ionique et électronique des matériaux, la résistivité du dispositif et par les potentiels standards des couples utilisés ²². De plus les changements de phase des matériaux d'électrode associés aux réactions d'oxydo-réduction vont diminuer la durée de vie de ces dispositifs qui demeure limitée à quelques milliers de cycles.

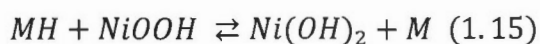
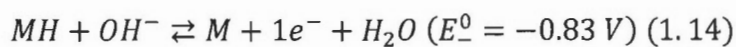
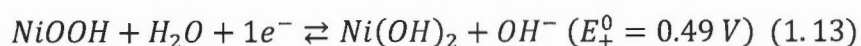
1.2.1.2 Les différents types de batteries secondaires

Les batteries acides au plomb (Pb/acide) sont les 1^{ères} batteries secondaires à avoir été commercialisées et dominant encore actuellement le marché mondial ⁷. Elles sont constituées d'une électrode positive de PbO_2 et d'une électrode négative de Pb plongées dans une solution de H_2SO_4 . Les procédés de recyclage des batteries au plomb sont extrêmement bien maîtrisés puisque 96 % d'entre elles sont actuellement recyclées ²⁴. Cependant si l'énergie spécifique théorique des batteries Pb/acide est égale à 165 Wh kg^{-1} , la présence de « masse morte » dans le système, due aux collecteurs de courant, au séparateur et à l'emballage des cellules (« packaging »), va la limiter à environ $30\text{-}40 \text{ Wh kg}^{-1}$ ²⁵.

Les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd) ont été développées dans les années 1950 et demeurent à ce jour le système le plus robuste ²⁴. A l'état chargé, elles sont constituées d'une électrode négative de cadmium, d'une électrode positive d'oxyhydroxyde de nickel dans un électrolyte alcalin de KOH ((cf. Equations 1.10 et 1.11). Elles ont été les premières petites batteries rechargeables scellées et ont donc rapidement trouvé des applications dans le domaine de l'électronique portable ^{7,24}. Leur énergie spécifique est plus élevée que celle des accumulateurs Pb/acide et elles présentent de très bonnes performances à basse température et à haut régime de cyclage ⁷. Néanmoins, le prix du cadmium et les coûts financiers et environnementaux associés ²⁶ aux procédés de fabrication ²⁵ rendent le prix de l'énergie stockée très supérieur à celui d'une batterie Pb/acide ²³. Enfin, les deux inconvénients principaux des batteries Ni-Cd sont les effets « mémoire » lors des décharges qui peuvent limiter les performances en cyclage et la toxicité élevée du cadmium. En novembre 2013, la commission européenne a défini de nouvelles directives visant à recycler 75 % des batteries Ni-Cd ²⁵.

Les batteries nickel-métal hydrures (Ni-MH) vont être commercialisées au début des années 1990 dans le but de remplacer les batteries Ni-Cd dans les

dispositifs portables ²⁴. Seul le matériau d'électrode négative diffère par rapport aux accumulateurs Ni-Cd ²³, le cadmium est remplacé par de l'hydrogène absorbé dans un alliage métallique de type lanthane-nickel ou titane-zirconium ²⁴. L'alliage métallique va être le siège d'un phénomène réversible d'absorption/désorption de l'hydrogène. A l'état chargé l'hydrogène est sous la forme d'un hydrure métallique (MH) et les deux demi-réactions qui ont lieu à chacune des électrodes sont les suivantes ²¹ :



Les alliages d'hydrures métalliques étant plus denses que le cadmium, leur utilisation entraîne une nouvelle conception des cellules et un équilibrage différent des deux électrodes permettant de doubler la capacité stockée dans un volume donné par rapport à une batterie Ni-Cd. C'est pourquoi les batteries Ni-MH sont les plus utilisées dans les véhicules hybrides ^{7,24}.

Finalement, les développements les plus récents sur les batteries secondaires portent principalement sur les batteries lithium-ion (Li-ion). Ces batteries sont le plus souvent constituées d'une électrode positive (cathode) d'oxyde métallique $Li_{1-x}MO_2$ (ou M est un métal de transition, manganèse, nickel ou cobalt), d'une électrode négative (anode) en graphite Li_xC_6 et d'un électrolyte organique à base de solvants organiques carbonatés et d'un sel de lithium. Pendant la charge, une désintercalation des ions Li^+ a lieu à la cathode, les ions Li^+ sont transportés via l'électrolyte jusqu'à l'anode dans laquelle ils viennent s'insérer ⁴. L'utilisation d'électrolytes organiques dans ces systèmes va permettre une augmentation de la tension de cellule par rapport aux systèmes aqueux. De plus les méthodes actuelles de synthèse de couches minces et de nanoparticules rendent possible une nette amélioration de la puissance spécifique ⁴. Ceci dit, à ces technologies sont associés des coûts de matière première

et de fabrication des constituants obligatoirement anhydres très élevés. De plus l'utilisation des batteries Li-ion n'est pas sans danger. Les incidents du début 2013 causés par une surchauffe des batteries Li-ion dans les avions Boeing 787 illustrent parfaitement les risques liés à l'utilisation de ces systèmes. L'inflammabilité des solvants organiques et des risques d'explosion lors d'accident (perçage ou courts-circuits) dans l'état chargé sont des phénomènes qui limitent encore aujourd'hui les applications de ce type de batterie.

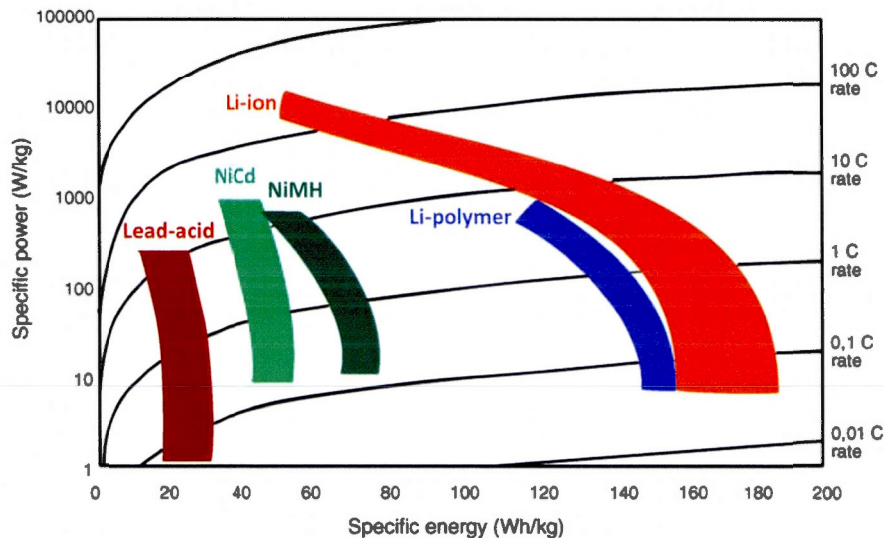


Figure 1.8 Diagramme de Ragone comparant les performances de différents types de batteries secondaires. D'après ²⁶

1.2.2 Les supercondensateurs à double-couche électrochimique

Depuis une vingtaine d'années, on constate une démocratisation dans l'utilisation de supercondensateurs dans des domaines aussi variés que l'électronique portable et les domaines militaire ou des transports. Il existe plusieurs catégories de supercondensateurs en fonction des matériaux utilisés, nous nous concentrerons ici

sur les supercondensateurs à double-couche électrochimique à base d’électrodes de carbone.

1.2.2.1 Energie spécifique et puissance spécifique

Dans les supercondensateurs à double-couche électrochimique (ou EDLC pour Electrical Double Layer Capacitor en anglais) le stockage des charges purement capacitif, est basé sur la formation de la double couche électrochimique à l’interface électrode/électrolyte. Ils sont généralement constitués de deux électrodes de carbone microporeux déposées sur un collecteur de courant métallique. En effet, grâce à sa stabilité chimique et thermique, et à sa conductivité électronique allant jusqu’à 50 S cm^{-1} , le carbone activé est le matériau de choix pour les électrodes de supercondensateur⁸. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur polymérique ou cellulosique, et plongées dans un électrolyte (cf. Figure 1.9). Lorsqu’une polarisation est appliquée, l’excès de charge à la surface des électrodes est compensé du côté électrolyte par une adsorption des ions de charge opposée.

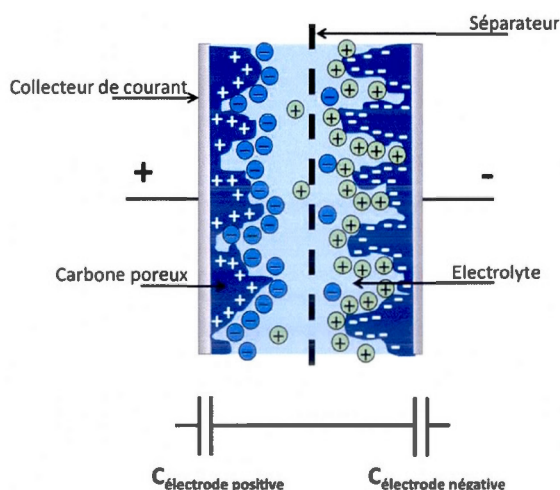


Figure 1.9

Représentation schématique d'un supercondensateur chargé

On définit le terme de «supercondensateur», puisque l'énergie stockée par ces derniers va être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle stockée par un condensateur diélectrique conventionnel. En effet, rappelons-nous que la capacité d'un condensateur est proportionnelle à la surface de contact entre les électrodes et l'électrolyte, et inversement proportionnelle à la distance de séparation des charges. Dans les supercondensateurs les carbones microporeux utilisés présentent des surfaces spécifiques très élevées de l'ordre de 1000 à 2000 m² g⁻¹. De plus, l'épaisseur du diélectrique va ici correspondre à l'épaisseur de la double couche électrochimique dont l'ordre de grandeur est d'environ 10⁻⁹ m contre 10⁻⁶ m pour un diélectrique céramique.

Puisque le stockage des charges est capacitif, la charge stockée va être dépendante du potentiel, c'est pourquoi la capacité d'un supercondensateur est classiquement exprimée en farad (F). Le dispositif complet est équivalent à deux condensateurs en série (cf. Figure 1.9), la capacité totale est donc donnée par :

$$\frac{1}{C_{\text{dispositif}}} = \frac{1}{C_{\text{électrode positive}}} + \frac{1}{C_{\text{électrode négative}}} \quad (1.16)$$

- L'énergie spécifique maximale en Wh kg⁻¹ est définie par :

$$E = \frac{1}{3600} \times \frac{C U_{\text{max}}^2}{2 m} \quad (1.17)$$

Avec C : la capacité (F), U_{max} : la tension de travail maximale (V) et m : la masse du dispositif (kg).

- La puissance spécifique en W kg⁻¹ est calculée à partir de la relation suivante :

$$P = \frac{U_{\text{max}}^2}{4 m \times ESR} \quad (1.18)$$

Avec la résistance équivalente en série du système (ESR) en Ω

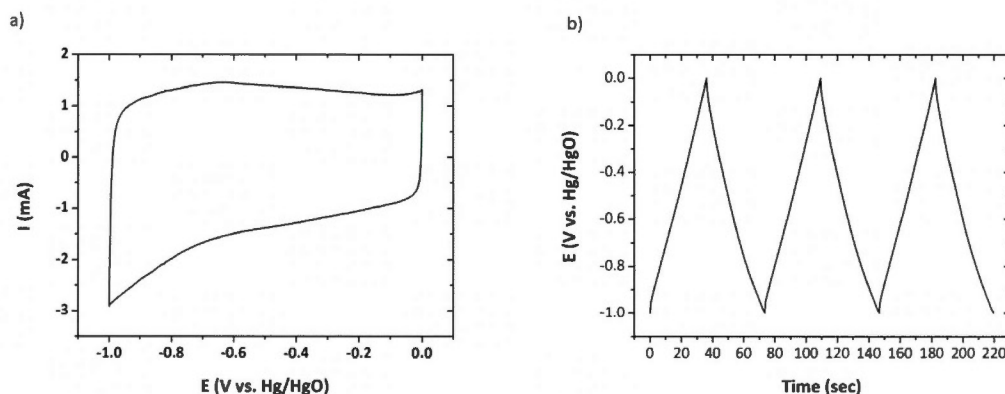


Figure 1.10 Comportement électrochimique d'une électrode de carbone activé dans KOH 1M a) voltamétrie cyclique à 10 mV s^{-1} et b) charge/décharge galvanostatique à 2 A g^{-1}

La Figure 1.10 présente l'allure caractéristique des courbes de voltamétrie cyclique et de charge/décharge galvanostatique d'une électrode de carbone activé. Un comportement capacitif se traduit par des voltamogrammes rectangulaires (Figure 1.10a), confirmant l'absence de réactions électrochimiques et la réversibilité du système. Le profil galvanostatique triangulaire (Figure 1.10b) atteste quant à lui de la dépendance linéaire du potentiel avec l'état de charge.

La cinétique très rapide de formation de la double couche électrochimique va assurer à ces systèmes une puissance spécifique très élevée. De plus, puisqu'aucune réaction électrochimique impliquant un changement de phase du matériau d'électrode n'a lieu, les supercondensateurs à double couche électrochimique bénéficient d'une cyclabilité de plus de 10^6 cycles. Malgré tout, les processus de stockage capacitif vont limiter l'énergie spécifique à quelques Wh kg^{-1} .

On constate rapidement d'après les équations (1.17) et (1.18) que la tension maximale de travail va limiter à la fois l'énergie et la puissance spécifiques. C'est la fenêtre de stabilité de l'électrolyte qui va déterminer cette tension maximale de travail. Dans le cas d'un électrolyte aqueux par exemple, le domaine de stabilité va

être limité à 1.23V, au-delà apparaissent des risques de décomposition de l'électrolyte. Il paraît donc judicieux d'utiliser des électrolytes non-aqueux. Cependant, la puissance spécifique dépend aussi de la résistance équivalente série du dispositif. Cette résistance équivalente englobe la résistance de contact des collecteurs de courant, la résistance électrique des matériaux d'électrode et la résistance ionique de l'électrolyte ²⁷. L'électrolyte « idéal » doit à la fois posséder un domaine de stabilité électrochimique le plus large possible, de façon à pouvoir travailler à des tensions élevées, et permettre une bonne mobilité des ions pour des charges/décharges rapides et pour limiter la résistivité de l'électrolyte. Dans le choix d'un électrolyte, il est souvent nécessaire de trouver le meilleur compromis possible entre une bonne conductivité ionique, une stabilité à la fois électrochimique et en température.

1.2.2.2 Historique et applications actuelles

Actuellement, plus de 90% des systèmes commercialisés sont des supercondensateurs à double couche électrochimique. Ils présentent une configuration symétrique, fonctionnent avec un électrolyte organique (dont le solvant est principalement l'acétonitrile) et sont capables de délivrer des énergies spécifiques de l'ordre de 6 Wh kg^{-1} avec un temps de réponse inférieur à la seconde ¹⁹.

En 1957, la société General Electric dépose le brevet concernant l'élaboration du premier supercondensateur ²⁸. A l'époque le principe de stockage des charges n'était pas encore complètement élucidé. Leur invention consistait simplement à enduire de carbone poreux des collecteurs de courant et à les imprégner d'un électrolyte aqueux (H_2SO_4 0,1M). De façon à s'affranchir des limitations dues à l'utilisation d'un électrolyte aqueux, en 1970 la société SOHIO propose l'utilisation d'un électrolyte organique possédant une plus large fenêtre de stabilité électrochimique ²⁹. La mise sur le marché des premiers « supercapacitors » a lieu à la

fin des 1970 et au début des années 1980 par les sociétés japonaises NEC (Nippon Electric Company) et Panasonic (Matsushita Electric Industrial Company) qui développe la série « Gold Capacitor »³⁰. Au début des années 1990, la société américaine Maxwell lance avec sa gamme « Boostcap » les premiers supercondensateurs de puissance capables de délivrer des puissances spécifiques allant jusqu’à 20 kW kg^{-1} ³¹. En France, Batscap commercialise également à partir de 2006 des supercondensateurs de puissance³². Les caractéristiques de ces différents supercondensateurs sont présentées dans le Tableau 1.1.

Fabricant	Electrolyte	U_{\max} (V)	Capacité (F)	ESR (mΩ)	Masse (kg)	Energie spécifique (Wh kg ⁻¹)	Puissance spécifique (W kg ⁻¹)
ESMA	aqueux	1,5	10 000	0,28	1,1	2,7	1,2
Maxwell	organique	2,7	3 000	0,37	0,6	5,5	11,4
Nippon Chemicon	organique	2,5	2 400	0,70	0,5	4,2	4,3
Batscap	organique	2,7	2 600	0,35	0,5	5,3	20,0

Tableau 1.1 Performances de supercondensateurs commerciaux. Données tirées de^{32,33}

Le principal atout des supercondensateurs reste leur puissance spécifique élevée, ils sont capables de délivrer des pics d’énergie sur des temps très courts. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications grâce à leur durée de vie et à leur coût de maintenance quasi-nul. A l’origine employés dans les mémoires informatiques, ils sont aujourd’hui présents dans de nombreux systèmes portatifs du type outillage, jouets et appareils électroniques³⁴ (cf. Figure 1.13d). Ils sont également utilisés pour ouvrir les portes de secours de l’airbus A380²⁰ (cf. Figure 1.13a).

Dans nos voitures, la sollicitation extrême imposée à la batterie lors du démarrage du moteur thermique va fortement diminuer sa durée de vie³⁵. Cela

impose aux constructeurs un surdimensionnement de la batterie de façon à garder des puissances élevées ³⁶. Le couplage de supercondensateurs avec la batterie va permettre de s'abstenir de ce surdimensionnement et d'éviter les décharges profondes de la batterie lors des appels de puissance ³⁴. En 2010, PSA est le 1^{er} constructeur automobile à utiliser des supercondensateurs dans son système Stop & Start qui coupe le moteur lorsque le véhicule est à l'arrêt pour économiser du carburant. Les supercondensateurs récupèrent l'énergie cinétique lors de la phase de freinage et la transforment en électricité pour alimenter l'alternateur lors du redémarrage ³⁷.

Dans le domaine des transports collectifs, ils permettent de récupérer l'énergie cinétique lors du freinage des véhicules électriques et de la restituer pendant les phases de démarrage. De ce fait, ils sont intégrés aux véhicules de transport en commun effectuant des arrêts fréquents (bus, tramway, métro...). L'énergie récupérée pendant le freinage permet au véhicule d'aller jusqu'à l'arrêt suivant. A partir de 2001, la société Siemens développe les systèmes appelés « SITRAS® SES » qui seront installés dans les sous-stations du réseau d'alimentation des tramways de Cologne, Dresde et Madrid ³⁶ (cf. Figure 1.11).

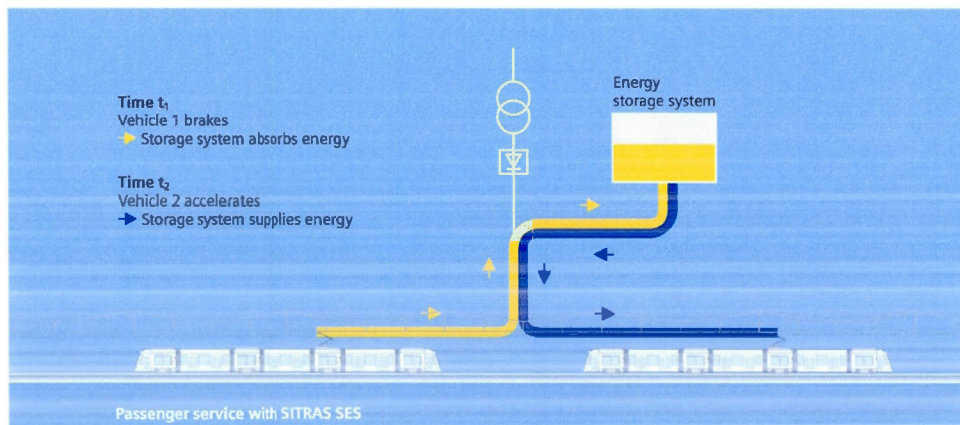


Figure 1.11

Dispositif SITRAS SES de Siemens ³⁸

Les modules de supercondensateurs peuvent également être directement embarqués dans les véhicules. Les dispositifs « MITRAC » mis au point par la société Bombardier en partenariat avec Maxwell sont utilisés dans le tramway sans caténaire de Mannheim en Allemagne et permettent une réduction de 50% de la puissance demandée au réseau électrique ³⁹ (cf. Figure 1.12).



Figure 1.12 Principe de fonctionnement des tramways équipés du système MITRAC³⁹



Figure 1.13 Exemples d'applications de supercondensateurs a) ouverture des portes de secours de l'airbus A380, b) grue aéroportuaire stockage de l'énergie lors de la descente du plateau, c) Bluetram de Bolloré et d) tournevis électrique bénéficiant d'une charge complète en 45 sec.⁴⁰

On retrouve également des supercondensateurs dans des véhicules tout-électrique comme par exemple dans les Bluetram de Bolloré (cf. Figure 1.13c), ou dans des grues aéroportuaires (cf Figure 1.13b). Dans ces dernières, les supercondensateurs emmagasinent l'énergie récupérée lors de descente du plateau et la restituent pour aider à soulever la charge suivante ³⁵.

1.2.2.3 Stratégies pour augmenter l'énergie spécifique

Les supercondensateurs sont donc des dispositifs de puissance extrêmement performants mais souffrent de leurs faibles densités d'énergie massiques et volumiques. En fonction de l'application visée, on cherchera à maximiser plutôt la densité d'énergie par unité de masse (aérospatial) ou par unité de volume (transport, électronique portable) mais dans tous les cas il est important de trouver des solutions pour augmenter la quantité d'énergie stockée dans les systèmes carbone/carbone sans sacrifier la puissance spécifique.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie spécifique d'un supercondensateur dépend directement de la capacité des électrodes et de la tension maximale de travail :

$$E = \frac{1}{2} \frac{C U_{max}^2}{m} \quad (1.19)$$

Plusieurs stratégies ont été mises en place au cours de ces 20 dernières années, par différentes équipes de recherche. Les deux approches maîtresses consistent à augmenter la capacité de double couche en maximisant la surface de contact entre le matériau d'électrode et l'électrolyte et/ou à utiliser des électrolytes non-aqueux pour augmenter la tension maximale de travail.

Utilisation d'électrolytes non-aqueux. Les électrolytes aqueux possèdent une conductivité ionique pouvant aller jusqu'à $\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$ mais la décomposition de l'eau au-delà de 1,23 V restreint fortement la tension maximale de travail ²⁷. Les électrolytes organiques, constitués le plus souvent d'un solvant organique et d'un sel à base d'un cation tétraalkyleammonium comme électrolyte support, sont les plus répandus dans les dispositifs commerciaux car ils permettent d'étendre le domaine de stabilité électrochimique jusqu'à 2,7 V. Actuellement de nombreuses études sont menées sur l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte de supercondensateurs. Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C, à température ambiante ce sont donc des liquides composés uniquement d'ions. Ils sont stables chimiquement et thermiquement, non-inflammables et recyclables ⁴¹. Mais leur principal point fort réside dans leur fenêtre de stabilité électrochimique qui peut atteindre 5 V ⁴². La Figure 1.14 qui compare les domaines de stabilité électrochimique des trois types d'électrolyte illustre parfaitement l'intérêt de l'utilisation des liquides ioniques.

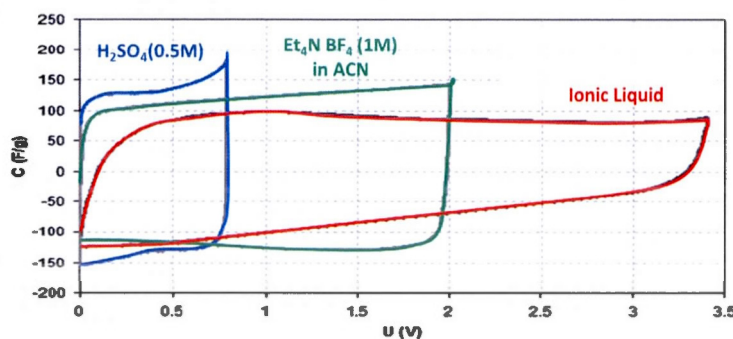


Figure 1.14 Comparaison des domaines de stabilité électrochimique de trois types d'électrolytes : aqueux, organique et liquide ionique. D'après ⁴³

La fenêtre de stabilité électrochimique d'un liquide ionique est déterminée par la limite cathodique, due à la réduction du cation ⁴⁴, et par la limite anodique, due à

l'oxydation de l'anion. Il est possible de modifier les propriétés de conduction ionique et de stabilité en jouant sur différentes combinaisons du couple anion/cation. Néanmoins, la taille et l'encombrement stérique des ions vont entraîner une augmentation de la viscosité ⁴⁵. Ceci va avoir un effet dramatique sur la conductivité ionique de l'électrolyte qui ne dépassera pas les quelques mS cm^{-1} à 25 °C. Cette mauvaise conductivité ionique va participer à l'augmentation de l'ESR et donc à une diminution importante de la puissance spécifique du dispositif.

Augmentation de la surface spécifique. Une des premières approches utilisées pour augmenter la capacité de double couche C_{DL} a été d'accroître la surface spécifique du carbone activé. Cependant, il a été montré qu'au-delà d'une surface développée de $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la C_{DL} atteint une valeur limite de l'ordre de 100 F g^{-1} ⁴⁶. En effet le facteur clé pour l'augmentation de la capacité n'est finalement pas la surface développée en elle-même mais bien l'accessibilité du matériau actif aux ions de l'électrolyte ^{47,48}.

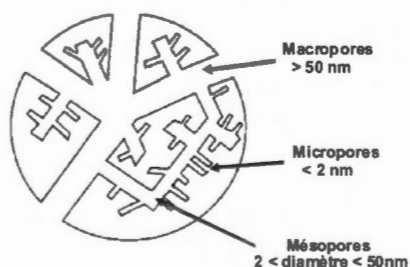


Figure 1.15 Représentation schématique de la structure poreuse d'un carbone activé.

Les carbones activés sont constitués de pores de différentes tailles (cf. Figure 1.15): les macropores (diamètre $> 50 \text{ nm}$), les mésopores ($2 \text{ nm} < \text{diamètre} < 50 \text{ nm}$) et les micropores (diamètre $< 2 \text{ nm}$). L'importance de la corrélation entre la

taille des ions de l'électrolyte et le diamètre des pores du carbone a été pour la 1^{ère} fois mise en avant par Chmiola *et al.*⁴⁹. En utilisant des carbones dérivés de carbures de titane (TiC-CDs) qui possède une distribution monodisperse de taille de pores, ils ont constaté une augmentation anormale de la capacité pour des diamètres de pores inférieurs au nanomètre. Des études suivantes ont mis en évidence une désolvatation partielle des ions de l'électrolyte permettant une pénétration des pores subnanométriques⁵⁰. Finalement l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte a permis de montrer que la capacité mesurée est maximale lorsque la taille des ions correspond au diamètre moyen des pores du carbone⁵¹ (cf. Figure 1.16).

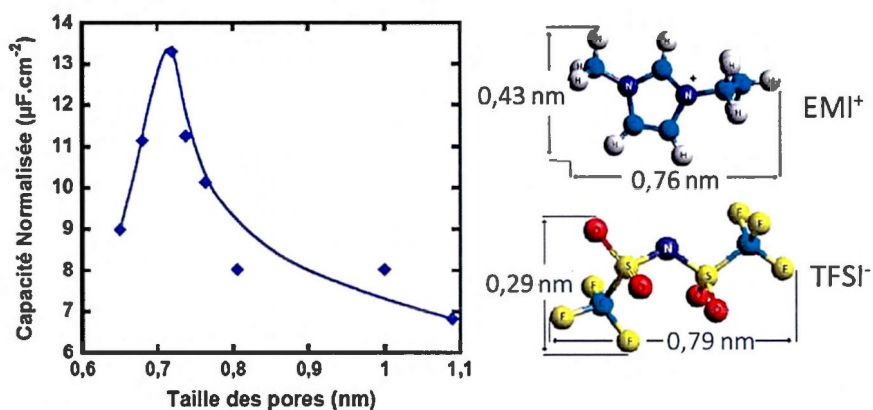


Figure 1.16 Evolution de la capacité normalisée par rapport à la surface développée du matériau en fonction de la taille des pores de carbones dérivés de carbures (CDC). D'après⁵¹

Plusieurs équipes travaillent donc actuellement au développement de nouveaux carbones à porosité contrôlée comme les carbones dérivés de carbures (CDC)^{52,53} ou les « nano-oignons » de carbone non poreux mais présentant des surfaces développées de plusieurs centaines de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ^{54,55}. De cette façon, la surface de contact entre l'électrolyte et le matériau actif est optimisée et permet l'accessibilité de toute la surface. De nombreuses publications traitent également de l'utilisation du graphène, feuillet de graphite d'épaisseur nanométrique. En effet, depuis 2010 et

l'attribution du prix Nobel de physique au néerlandais d'origine russe Andre Geim et au russo-britannique Konstantin Novoselov pour leurs recherches sur ce matériau, ses propriétés exceptionnelles de conduction électronique et sa surface spécifique théorique de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ l'ont rendu très populaire dans le développement de nouveaux supercondensateurs ⁵⁶. Malgré tout, l'augmentation de la capacité ne permet pas d'atteindre des énergies spécifiques supérieures à 10 Wh kg^{-1} et de nouvelles approches doivent donc être développées.

1.3 Vers des supercondensateurs hybrides

Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation d'un électrolyte non-aqueux va certes permettre d'élargir le domaine de stabilité de l'électrolyte mais aura surtout un impact négatif sur la puissance spécifique des systèmes. L'utilisation d'un électrolyte aqueux est plus sécuritaire, moins coûteuse et permet d'atteindre des conductivités ioniques bien plus élevées ³⁴. Si la thermodynamique fixe la fenêtre de stabilité d'un électrolyte aqueux à 1,23V, en pratique il est dans certains cas possible de travailler à des tensions de travail plus élevées. Les surtensions d'hydrogène et d'oxygène dépendent fortement de la nature des électrodes ⁵⁷. Ainsi la batterie Pb/acide permet de travailler à des tensions de 2V dans une solution concentrée d' H_2SO_4 ²¹.

L'idée a émergé à la fin des années 1990 de développer des systèmes dits « hybrides » en milieu aqueux ou organiques en combinant une électrode capacitive avec une électrode faradique de batterie de façon à pouvoir augmenter à la fois la tension de travail et la capacité totale du dispositif final ¹⁷. Depuis des combinaisons entre des électrodes carbonées et des électrodes faradiques comme $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ³, PbO_2 ², Ni(OH)_2 ⁵⁸, ou pseudocapacitives comme RuO_2 ⁵⁹ et MnO_2 ⁶⁰ ont été envisagées. Dans la littérature la dénomination de ces dispositifs n'a pas toujours été

très claire, les termes *hybrides* ou *asymétriques* ont été au départ utilisés indifféremment. Aujourd'hui, les auteurs s'accordent sur les définitions suivantes ⁵⁷:

- Le terme **hybride** va être utilisé dans le cas où une électrode capacitive est combinée avec une électrode faradique, comme c'est le cas dans les systèmes carbone/PbO₂ ou carbone/Ni(OH)₂. On parle alors de système ou dispositif hybride (sous-entendu « hybride » entre une batterie et un supercondensateur).
- Le terme **asymétrique** va être lui employé dans le cas d'un couplage de deux électrodes capacitatives de masses différentes, de l'association d'une électrode capacitive avec une électrode pseudocapacitive, ou de deux électrodes pseudocapacitives de nature différente, comme par exemple les dispositifs carbone/MnO₂ ou Fe₃O₄/MnO₂ ^{61,62}.

SUPERCONDENSATEURS	BATTERIES
1. Pente des courbes de charge/décharge dépendante du potentiel	1. Idéalement potentiel de décharge constant
2. Grâce à (1), indication de l'état de charge en fonction du potentiel	2. Pas d'indication de l'état de charge en fonction du potentiel
3. Energie spécifique faible	3. Energie spécifique modérée à élevée en fonction de la masse de matériau actif
4. Puissance spécifique élevée	4. Puissance spécifique faible due à la cinétique des réactions électrochimique
5. Excellente cyclabilité	5. Cyclabilité inférieure d'un facteur 100 à 1000 due à l'irréversibilité et aux changements de phase associés aux réactions électrochimiques
6. Durée de vie très élevée, à l'exception des collecteurs de courant	6. Faible durée de vie due à la dégradation du matériau actif

Tableau 1.2 Tableau comparatif des performances électrochimiques des supercondensateurs et des batteries. D'après ¹⁷

Ce design hybride permet d'allier les meilleures caractéristiques des supercondensateurs et des batteries (cf Figure 1.17) : la capacité du dispositif est

augmentée grâce à l'électrode faradique tandis que le stockage sous forme de double couche de l'électrode capacitive permet de maintenir des cinétiques charge/décharge rapides ¹⁹.

1.3.1 Principe de fonctionnement des dispositifs hybrides

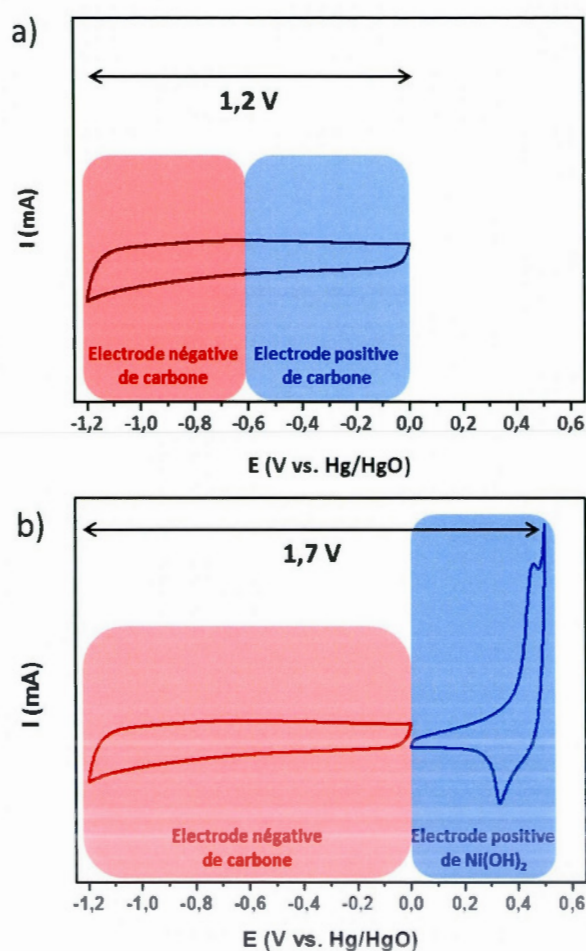


Figure 1.17 Représentation schématisée des voltamogrammes cycliques en milieu alcalin KOH 1M a) d'un supercondensateur symétrique carbone/carbone et b) d'un supercondensateur hybride constitué d'une électrode négative de carbone et d'une électrode positive de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Prenons l'exemple d'un système symétrique carbone/carbone en milieu alcalin dont chacune des électrodes posséderait une capacité de 100 F g^{-1} sur un domaine de stabilité de 1,2V (cf. Figure 1.17a).

La tension maximale de travail du dispositif est en pratique limitée à environ 1V en raison des dégagements gazeux dus à la décomposition de l'électrolyte et de l'oxydation du carbone activé. Ce qui signifie que chacune des deux électrodes ne travaillera finalement que dans la moitié de sa plage de potentiel maximale soit dans une plage de potentiel de 0,6V. En faisant un calcul simplifié de la capacité sans tenir compte des effets de concentration de l'électrolyte, considérons deux électrodes identiques possédant la même capacité massique C_m égale à 100 F g^{-1} . Pour équilibrer le système, il est nécessaire d'utiliser la même masse pour chacune des électrodes :

$$m_+ = m_- = m_{\text{électrode}}$$

$$\frac{1}{C_{\text{totale}}} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-}$$

Sachant que :

$$C^+[F] = C^-[F] = m_{\text{électrode}} [g] \times C_m [F \text{ g}^{-1}]$$

On obtient alors :

$$C_{\text{totale}}[F] = \frac{C_m [F \text{ g}^{-1}] \times m_{\text{électrode}} [g]}{2}$$

Pour obtenir la capacité totale en $F \text{ g}^{-1}$, il faut diviser par la masse totale, c'est-à-dire par la somme des masses des deux électrodes :

$$C_{\text{totale}}[F \text{ g}^{-1}] = \frac{C_m [F \text{ g}^{-1}] \times m_{\text{électrode}} [g]}{2} \times \frac{1}{2 \times m_{\text{électrode}}} = \frac{C_m [F \text{ g}^{-1}]}{4}$$

Finalement, la capacité du dispositif ne sera pas supérieure à un quart de la capacité de chacune des deux électrodes.

Remplaçons maintenant l'électrode positive par une électrode faradique travaillant dans une gamme de potentiel complémentaire, comme par exemple une électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (cf. Figure 1.17b) ^{19,57}. En milieu KOH 1M l'électrode de carbone ne sera pas stable aux potentiels positifs, pour ne pas l'endommager en cyclage, il sera nécessaire de la faire cycliser entre -1 et 0 V vs. Hg/HgO. En revanche le domaine de stabilité de l'électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ va lui s'étendre de 0 à 0,6 V vs. Hg/HgO. De plus, l'électrode faradique aura une capacité très supérieure à celle de l'électrode capacitive ($\sim 100 \text{ C g}^{-1}$ pour l'électrode de carbone contre 1043 C g^{-1} pour l'électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2$) qui pourra donc travailler dans la quasi-totalité de sa plage de potentiel, donc stocker plus du double de la charge d'une électrode positive ou négative d'un système symétrique.

$$C_{\text{électrode positive}} \gg C_{\text{électrode négative}} \quad (1.20)$$

$$C_{\text{totale}} = \frac{C_{\text{électrode positive}} \times C_{\text{électrode négative}}}{C_{\text{électrode positive}} + C_{\text{électrode négative}}} \cong C_{\text{électrode négative}} = C_m \quad (1.21)$$

L'hybridation des supercondensateurs permet donc à la fois d'augmenter la tension maximale de cellule et la capacité du dispositif.

La capacité du dispositif complet sera exprimée en Ah g^{-1} , l'énergie spécifique et la puissance spécifique en Wh kg^{-1} et W kg^{-1} respectivement. La Figure 1.18 représente schématiquement l'évolution du potentiel d'un dispositif hybride composé d'une électrode négative capacitive et d'une électrode positive faradique. Pendant la charge, les interactions électrostatiques au niveau de l'électrode capacitive provoquent une augmentation linéaire du potentiel alors qu'au niveau de l'électrode faradique, le stockage des charges s'effectue à potentiel constant ⁶³. Lorsqu'une électrode faradique est utilisée comme électrode positive, le potentiel de la réaction

électrochimique en jeu doit être proche de la limite en oxydation de la fenêtre de stabilité de l’électrolyte de façon à maximiser à la fois la tension maximale de travail et l’énergie spécifique ⁶³. En milieu alcalin les électrodes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ présentent un potentiel électrochimique de 0,49 V vs. Hg/HgO ²¹, ce qui les rend parfaitement adaptées à une utilisation comme électrode positive de supercondensateur hybride.

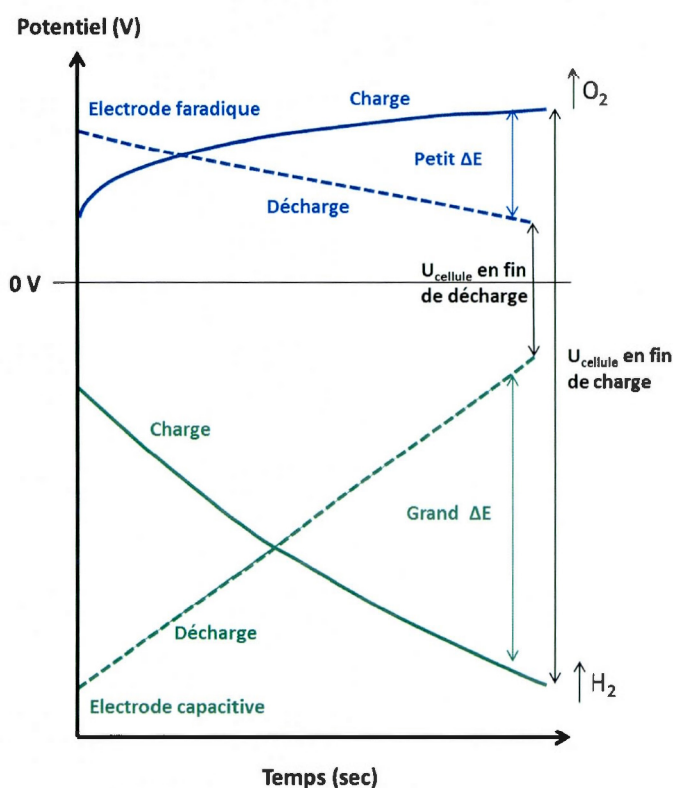


Figure 1.18 Représentation schématique du profil de potentiel de chacune des électrodes d’un système hybride composé d’une électrode capacitive (vert) et d’une électrode faradique (bleu). D’après ².

1.3.2 Conditions pour une utilisation optimale des dispositifs hybrides

Zheng a réalisé des calculs plus complets de l’énergie et de la puissance spécifique de plusieurs dispositifs hybrides en prenant cette fois en compte des effets

de concentration de l'électrolyte ⁶³. En effet, dans le cas d'un système carbone/Ni(OH)₂ par exemple, les ions OH⁻ se déplacent vers l'électrode positive de Ni(OH)₂ pour former du NiOOH pendant que les ions K⁺ vont migrer vers l'électrode négative. Par conséquent la concentration en ions dans le volume de l'électrolyte décroît pendant le processus de charge, mais augmente au cours du processus de décharge. Le dispositif doit donc être conçu de telle façon que la concentration de l'électrolyte reste constante au cours des cycles de charge/décharge et que l'électrolyte joue essentiellement le rôle de conducteur ionique.

Zheng obtient une énergie spécifique maximale de 50 Wh kg⁻¹ pour un supercondensateur asymétrique carbone/Ni(OH)₂ possédant une tension de cellule maximale de 1,65 V. Dans son calcul, il considère une utilisation totale des deux électrodes et a donc déterminé les masses de matière active nécessaires pour que la même quantité de charge (en coulomb) transite dans chacune d'entre elles ⁶³. La masse de carbone est donc plus de 3 fois supérieure à celle de Ni(OH)₂ de façon à compenser la différence de capacité spécifique (C g⁻¹). Ceci dit, dans la pratique une utilisation complète de l'électrode faradique est particulièrement difficile à atteindre notamment pour des raisons de cinétique de réaction ⁵⁷.

En 2004, Pell et Conway ont utilisé le système carbone/PbO₂ pour établir les deux conditions qui doivent être respectées pour maintenir une durée de vie la plus élevée possible ²:

- La capacité du dispositif complet doit être limitée par celle de l'électrode capacitive de sorte que l'électrode faradique demeure dans un état de charge (SOC ou State of Charge en anglais) raisonnable. La capacité faradique en fin de décharge ne devra pas excéder 50-66% de sa valeur théorique maximale, de cette façon elle restera protégée des décharges trop profondes qui affecteraient la durée de vie du système.

- Du fait des cinétiques des réactions faradiques, c'est l'électrode de batterie qui va limiter la puissance spécifique du système hybride. La vitesse de charge/décharge doit donc être adaptée à l'électrode faradique et doit rester 1 à 2 ordres de grandeur plus élevée ($\approx 100-1000$ s) que celle d'un système carbone/carbone symétrique (1-10 s). L'augmentation de la densité de puissance des systèmes hybrides passe par la réduction de taille des grains de matière active de l'électrode faradique (passage du micromètre à quelques nanomètres), avec les inconvénients associés (réactivité accrue par rapport à l'électrolyte, manipulation potentiellement dangereuse des poudres lors de la mise en forme, etc...).

1.3.3 Quelques exemples de supercondensateurs hybrides

S'il existe dans la littérature un nombre très important de travaux reportés sur des systèmes asymétriques du type carbone/ RuO_2 ⁵⁹ ou carbone/ MnO_2 ⁶⁰, nous nous intéresserons ici exclusivement aux dispositifs hybrides associant une électrode faradique à une électrode capacitive et fonctionnant en électrolyte aqueux.

1.3.3.1 Les systèmes carbone/ PbO_2

Un des premiers supercondensateurs hybrides mis au point fut le système carbone activé/ PbO_2 dans lequel une électrode positive faradique de batterie acide/Pb est couplée avec une électrode négative de carbone activé^{2,64} dans un électrolyte acide standard (H_2SO_4). Pell et Conway ont utilisé un système carbone/ PbO_2 pour comprendre les phénomènes en jeu et évaluer les performances électrochimiques des dispositifs hybrides². Ils ont atteint des cyclabilités supérieures à 10 000 cycles et des efficacités coulombique et énergétique dépassant les 90 et 63 % respectivement.

La société Axion Power International Inc. commercialise actuellement des systèmes hybrides appelés *PbC®battery* ⁶⁵. La maîtrise industrielle de la production d'électrodes de PbO_2 pour les batteries acide/Pb permet de limiter les coûts de fabrication associés. Lam et Louey ont développé le concept de l'« *UltraBattery* » en associant dans une même cellule un supercondensateur hybride avec une batterie acide/Pb ⁶⁶. Le supercondensateur agit comme un tampon en prévenant une décharge complète de la batterie. Ces systèmes sont commercialisés depuis 2007 par la compagnie japonaise Furukawa Battery Company et le fabricant américain East Penn pour des applications dans les véhicules électriques hybrides (HEV ou Hybrid Electrical Vehicles en anglais).

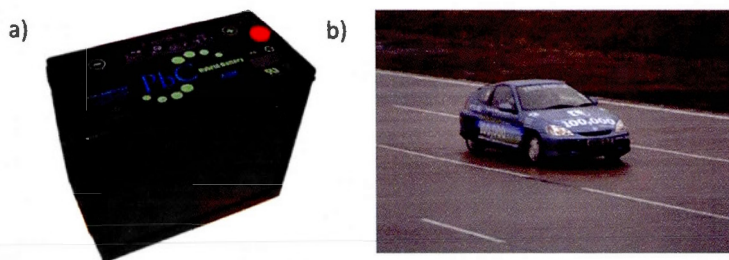


Figure 1.19 Exemples de dispositifs hybrides carbone/ PbO_2 a) PbC® Battery produit par Axion Power International Inc. ⁶⁵ et b) Intégration d'une UltraBattery dans un véhicule hybride, d'après ⁶⁷

1.3.3.2 Les systèmes carbone/polymère conducteur

Des polymères conducteurs ont également été utilisés comme matériau d'électrode de supercondensateurs hybrides. L'intérêt de ce type de matériaux pour des applications en supercondensateur s'est développé dans les années 1990. Les réactions faradiques en jeu n'ayant pas lieu uniquement à l'interface électrode/électrolyte mais dans tout le volume du matériau ⁵⁷. Khomenko *et al.* ont publié une étude dans laquelle ils déposent différents polymères conducteurs (polyaniline ou PANI, polypyrrole ou PPy et poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ou

PEDOT) sur des nanotubes de carbone. Ils évaluent ensuite les performances électrochimiques de différents systèmes symétriques et asymétriques ⁶⁸. Une partie de leurs résultats est reportée dans le Tableau 1.3. Grâce à l'augmentation de la tension maximale de cellule rendue possible grâce l'hybridation des dispositifs, on constate une augmentation de l'énergie et de la puissance spécifique d'un facteur 2 par rapport aux systèmes symétriques. Néanmoins à ce jour aucun dispositif de ce type n'est commercialisé.

Matériaux d'électrodes		Caractéristiques électrochimiques			
Positive	Négative	U_{\max} (V)	E (Wh kg ⁻¹)	ESR (Ω cm ²)	P_{\max} (kW kg ⁻¹)
PANI	PANI	0.5	3.13	0.36	10.9
PPy	PPy	0.6	2.38	0.32	19.7
PEDOT	PEDOT	0.6	1.13	0.27	23.8
Carbon Maxsorb	Carbon Maxsorb	0.7	3.74	0.44	22.4
PANI	Carbon Maxsorb	1.0	11.46	0.39	45.6
PPy	Carbon Maxsorb	1.0	7.64	0.37	48.3
PEDOT	Carbon Maxsorb	1.0	3.82	0.33	54.1

Tableau 1.3 Performances électrochimiques de différents supercondensateurs symétriques et hybrides à base d'électrodes capacitatives de carbone et d'électrodes faradiques de polymère conducteur. D'après ⁶⁸

1.3.3.3 Les systèmes carbone/Ni(OH)₂

Dans cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux dispositifs hybrides carbone/Ni(OH)₂ dans lesquels une électrode capacitive carbonée est couplée avec une électrode faradique de batterie Ni-Cd ou Ni-MH. Le faible coût et l'accessibilité du Ni(OH)₂ en font un matériau très attractif pour ce genre d'applications. Du point de vue du fonctionnement de ces systèmes, comme dans le

cas des systèmes carbone/ PbO_2 , si le potentiel de l'électrode négative va varier linéairement avec le potentiel, celui de l'électrode positive de Ni(OH)_2 va demeurer quasiment constant (cf. Figure 1.20). La diminution de la tension en fonction de l'état de charge pendant la décharge va donc être moins importante que pour un supercondensateur à double couche classique. Par conséquent, la puissance et l'énergie spécifique vont rester élevées pendant la majeure partie de la décharge ².

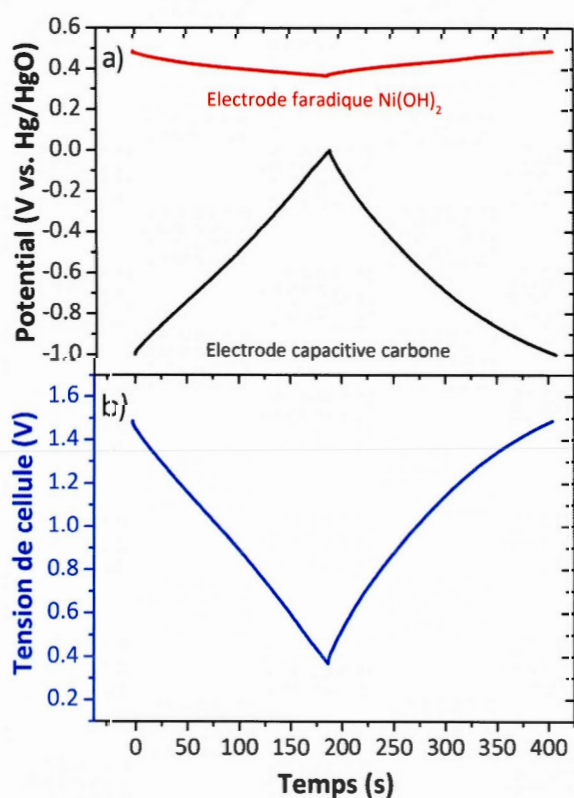


Figure 1.20 Système hybride constitué d'une électrode négative de carbone et d'une électrode positive de Ni(OH)_2 dans KOH 1M a) évolution du potentiel de chacune des électrodes par rapport à une électrode de référence Hg/HgO et b) évolution de la tension de cellule du dispositif complet.

L'idée de l'élaboration de ces systèmes a été pour la 1^{ère} fois envisagée à la fin des années 1990 par une équipe russe de la société ESMA qui depuis les commercialise ⁵⁸. Ils produisent plusieurs modules différents qui typiquement présentent une tension de travail de 1,5 V et des capacités allant de 3 à 80 kF. Depuis 2009, en partenariat avec ESMA, la SAFT produit également des modules hybrides carbone/Ni(OH)₂ appelés SNC. Leurs modules peuvent délivrer jusqu'à 2000 F, avec des énergies et des puissances spécifiques de l'ordre de 2 Wh kg⁻¹ (pour un module complet) et 1 kW kg⁻¹ respectivement. Ils peuvent fonctionner dans une plage de température de -40 à 100 °C, ce qui les rend adaptés à des applications de démarrage de moteurs à froid (ex. locomotives diesel, voitures et poids-lourds). Aucune maintenance n'est nécessaire et la durée de vie de ces systèmes est d'environ 300 000 cycles ⁶⁹.

Le développement de ces dispositifs intéresse actuellement un grand nombre de groupe de recherche, mais la majorité des publications récentes ne s'intéresse qu'à deux aspects :

- Le développement de nouvelles voies de synthèse de nanoparticules de Ni(OH)₂ pour augmenter la surface spécifique du matériau ⁷⁰.
- L'élaboration de matériau « composite » par mélange de particules de Ni(OH)₂ et d'un matériau carboné du type carbone activé ⁷¹, nanotubes ou feuillets de graphène ^{72,73} pour améliorer la conductivité électronique au sein de l'électrode positive, et améliorer ainsi sa densité de puissance.

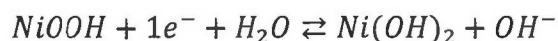
A titre d'exemple et de façon non exhaustive on peut citer les méthodes de synthèse suivantes pour la préparation de nanoparticules de Ni(OH)₂ : les synthèses par microondes ⁷⁰, hydrothermales ^{72,74}, ou des méthodes par réplique ou « template » en anglais ⁷⁵, qui permettent l'obtention des nanostructures de type nanofils ⁷², ou plus exotiques comme des « nano-fleurs » ^{73,74}. De façon générale et malgré l'originalité des nanostructures synthétisées, dans ces publications la masse de

matière active par cm^2 d'électrode (surface géométrique) reste très faible, typiquement inférieure à 2 mg cm^{-2} , ce qui n'est pas très réaliste à l'échelle d'un dispositif complet.

Une des seules publications qui rapporte l'utilisation d'une électrode de batterie Ni(OH)_2 commerciale est celle de Nohara *et al* parue en 2006 ⁷⁶. Ils ont développé un système hybride dans lequel ils utilisent une électrode positive faradique de Ni(OH)_2 , une électrode négative de carbone activé et un électrolyte polymère. Ils réussissent à montrer une augmentation de la capacité du système d'un facteur 2,4 et de la tension maximale de cellule de 400 mV par rapport à un système symétrique carbone/carbone étudié dans les mêmes conditions ⁷⁶.

1.4 Greffage de molécules sur carbone activé

Pour avoir une idée des ordres de grandeur mis en jeu, prenons le cas d'un dispositif hybride carbone/ Ni(OH)_2 . En admettant qu'en milieu alcalin, une électrode capacitive de carbone possède une plage de potentiel $\Delta E = 1 \text{ V}$ et une capacité de double couche de $30 \mu\text{F cm}^{-2}$ ¹⁷. Dans le cas d'un carbone activé dont la surface spécifique est de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la capacité de cette électrode sera égale à **300 C g^{-1}** . Du côté de l'électrode faradique, la charge maximale théorique associée à la réaction suivante est égale à **1043 C g^{-1}** .



Dans ce cas de figure, la capacité totale du dispositif hybride sera limitée par l'électrode capacitive et moins de 30% de la capacité de l'électrode faradique sera utilisée. En trouvant un moyen de doubler la capacité de l'électrode carbonée, il serait donc possible de doubler la capacité totale du système. Le taux d'utilisation de l'électrode faradique resterait compris entre 50 et 60 % ce qui est une valeur tout à fait correcte pour préserver une cyclabilité élevée.

L’approche que nous avons choisie dans ce projet consiste à immobiliser des molécules organiques électroactives à la surface du carbone activé de façon à ajouter une contribution faradique à la capacité totale de l’électrode négative. Au cours des dernières années, la recherche dans le domaine du stockage de l’énergie électrique dans des électrodes à base de composés organiques a pris énormément d’ampleur avec notamment le développement de batteries tout-organique⁴⁻⁶. On s’intéresse aux molécules organiques car elles peuvent être potentiellement issues de la biomasse et de plus elles sont à 100% recyclables par combustion⁷⁷. Par rapport à un matériau massif les cinétiques des réactions électrochimiques des molécules organiques vont être plus rapides ce qui assurera le maintien de temps de charge/décharge courts.

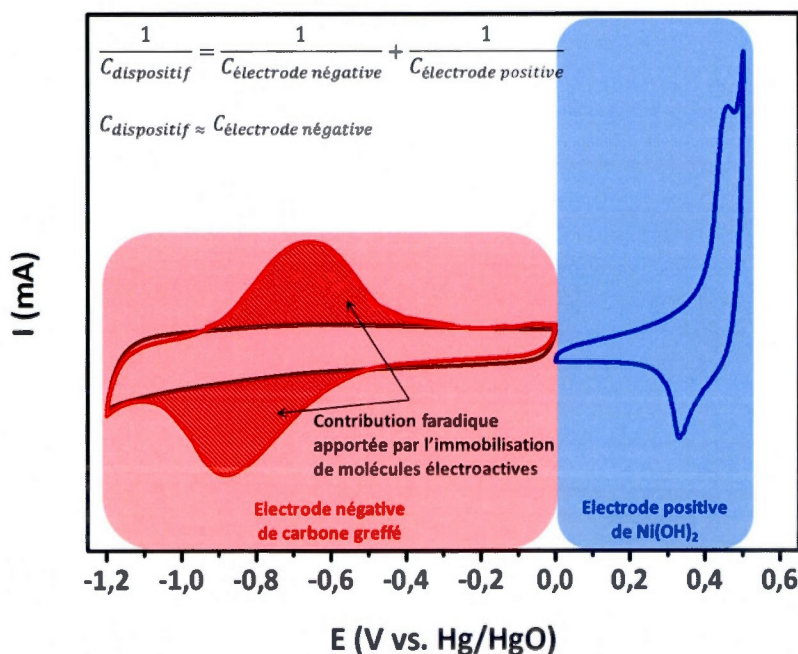


Figure 1.21 Supercondensateur hybride composé d’une électrode négative de carbone modifié et d’une électrode positive de Ni(OH)_2 fonctionnant en électrolyte alcalin. Effet de l’immobilisation de molécules électroactives sur l’électrode négative.

La Figure 1.21 représente les voltamogrammes cycliques des deux électrodes d'un système hybride carbone modifié/ Ni(OH)_2 . L'immobilisation de molécules organiques électroactives entraîne l'apparition de vagues d'oxydation et de réduction sur le voltamogramme de l'électrode carbonée augmentant ainsi la capacité.

Sur la Figure 1.22, on peut observer les profils de décharge galvanostatique d'une électrode de carbone classique (trait pointillé) et d'une électrode de carbone modifié (trait plein). Dans le cas de l'électrode non modifiée on constate bien une dépendance linéaire du potentiel avec la charge. Pour l'électrode greffée, les réactions électrochimiques des molécules immobilisées entraînent l'apparition d'un plateau à -0,5 V vs. Hg/HgO caractéristique de processus faradiques. Finalement, la charge stockée par l'électrode modifiée est près de 3 fois plus élevée que celle de l'électrode purement capacitive.

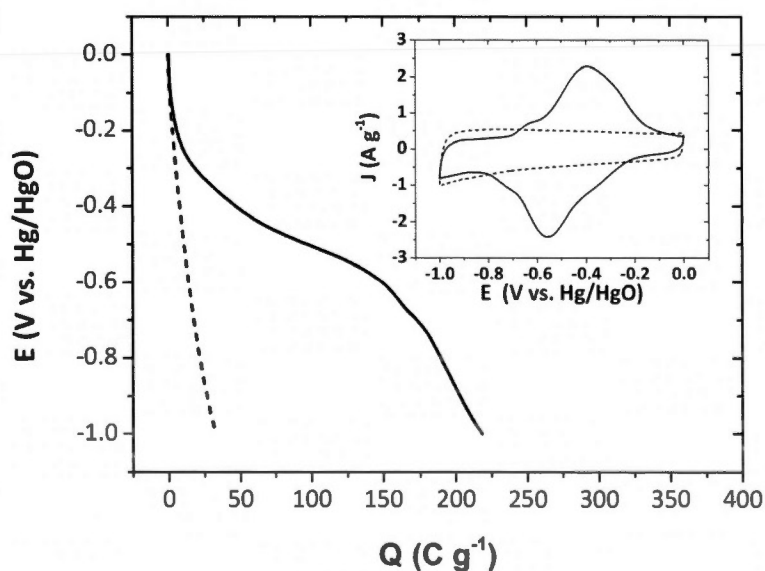


Figure 1.22 Profil de décharge galvanostatique à $0,5 \text{ mA g}^{-1}$ dans KOH 1M pour une électrode de carbone activé (trait pointillé) et une électrode de carbone activé modifié avec des unités phénanthrènequinone. En inséré : courbes de voltamétrie cyclique correspondantes à 5 mV s^{-1} .

La modification du carbone activé ne va pas entraîner d’augmentation du volume de l’électrode. Au contraire, la densité du matériau carboné va augmenter de près de 30% avec le greffage de molécules électroactives à sa surface. Ainsi, l’augmentation de densité d’énergie gravimétrique sera accompagnée d’une augmentation de densité d’énergie volumique. Cette approche est donc d’autant plus pertinente qu’elle va permettre une augmentation importante de la densité d’énergie massique et volumique.

1.4.1 Intérêt des molécules de type quinone

Au vu du système que nous souhaitons développer, les critères de choix de la molécule à immobiliser sur le carbone vont être :

- Son potentiel redox en milieu alcalin qui devra être le plus négatif possible de façon à avoir une charge stockée la plus élevée possible lorsque la tension sera maximale.
- La contribution faradique apportée qui devra bien entendu être la plus élevée possible.

La charge faradique supplémentaire apportée par les molécules organiques est donnée par la relation suivante en coulomb par gramme de molécules immobilisées, où n représente le nombre d’électrons échangés dans la réaction :

$$Q_{\text{faradique}} [C\ g^{-1}] = \frac{n\ F\ [C\ mol^{-1}]}{M_{\text{molécule}}\ [g\ mol^{-1}]} \quad (1.22)$$

On cherchera donc idéalement des molécules capables d’échanger plusieurs électrons et présentant une masse molaire la plus faible possible. Les polycétone aromatiques, et les quinones en particulier, sont extrêmement intéressantes pour ce genre d’applications puisqu’elles sont capables d’échanger 2 électrons par molécule.

L'électrochimie des quinones est extrêmement riche. Le potentiel redox de ces molécules peut être modulé en substituant différents groupements sur le cycle aromatique ⁷⁷. Leur comportement électrochimique en fonction du pH est complexe puisque le transfert électronique peut être couplé à un transfert d'un ou des deux protons ⁷⁸⁻⁸⁰. Il est admis qu'en solution tamponnée, l'évolution du potentiel en fonction du pH suit la loi de Nernst ^{78,79,81} (cf. Figure 1.23).

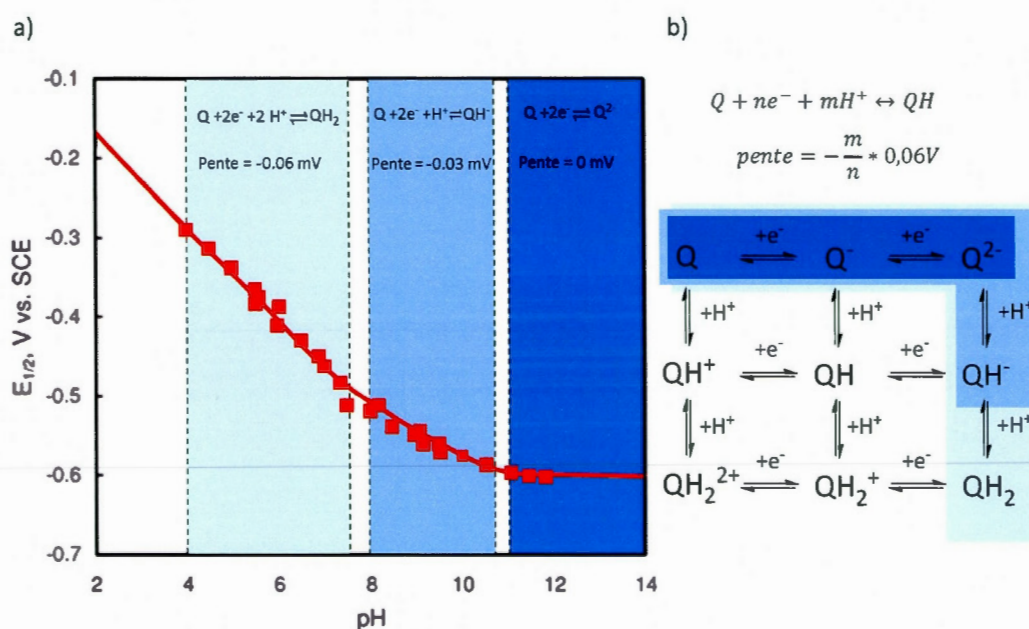


Figure 1.23 a) Evolution du potentiel redox de la 2-anthraquinone sulfonate en solution tamponnée en fonction du pH et b) diagramme des réactions électrochimiques possibles. D'après ⁷⁹

1.4.2 Immobilisation de l'anthraquinone sur carbone

L'anthraquinone présente un potentiel redox en milieu alcalin tout à fait approprié pour notre application ($E_{AQ}^0 = -0,8$ V vs. Hg/HgO dans KOH 1M) ⁸².

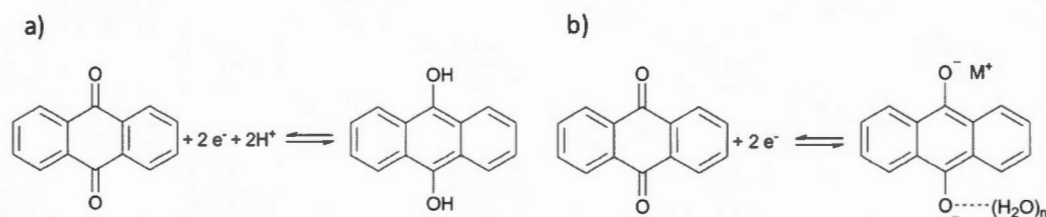


Figure 1.24 Réactions électrochimiques de l'antraquinone a) en milieu acide et b) en milieu basique

L'immobilisation d'unités anthraquinone, par simple adsorption en phase liquide, sur différents substrats carbonés tels que des particules de carbone poreux⁸³ ou des nanotubes de carbone^{84,85} a permis d'améliorer les performances électrochimiques de ces électrodes en milieu aqueux. Cette méthode très simple à mettre en œuvre, présente l'avantage de pouvoir être utilisée sur des échantillons sous forme de poudres. Cependant, la liaison entre les molécules et le substrat se fait uniquement via des interactions faibles de type empilement π - π (π - π stacking) entre le système aromatique de l'antraquinone et les plans graphitiques des matériaux carbonés. Si cette liaison peut être forte, ce type d'interactions ne laisse pas présager d'une excellente stabilité en cyclage.

De façon à éviter ces pertes en cyclage et /ou la formation de navettes redox entre les deux électrodes si les molécules sont libérées dans l'électrolyte, nous avons cherché une méthode de fonctionnalisation du carbone adaptable à des substrats sous forme de poudres et pouvant induire la formation d'une liaison forte entre les molécules et le substrat.

1.4.3 Greffage par réduction des sels de diazonium générés *in-situ*

Au début des années 1990, les équipes des professeurs Pinson⁸⁶ et Savéant^{87,88} ont réalisé les premiers travaux prouvant que la réduction électrochimique de cations aryldiazonium à la surface d'une électrode métallique permettait la formation de radicaux aryles pouvant se greffer de façon covalente à la surface du substrat. La réduction du cation a lieu localement à la surface de l'électrode⁸⁹.

Depuis, la fonctionnalisation de surfaces conductrices (or⁹⁰⁻⁹², cuivre⁹³, aluminium⁹³, fer⁹⁴⁻⁹⁶, acier inoxydable⁹⁶, carbone^{97,98}), semiconductrices (Si^{99,100}, GaAS¹⁰¹) ou isolantes (polymères¹⁰²) par des molécules organiques via la réduction d'ions diazonium a été très largement étudiée dans la littérature. Du fait de la simplicité et de la versatilité de cette méthode de fonctionnalisation, il devient possible de greffer un nombre considérable de molécules différentes¹⁰³ pour satisfaire des applications extrêmement variées comme entre autres : la protection contre la corrosion⁹³, l'immobilisation de molécules biologiques¹⁰⁴, l'électronique moléculaire¹⁰⁵ ou le stockage de l'énergie¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

Les cations diazonium aromatiques (ArN_2^+) ont été découverts par Greiss à la fin du XIX^{ème} siècle¹⁰⁹. Ils sont stabilisés par résonnance et sont donc beaucoup plus utilisés que leurs homologues aliphatiques qui se décomposent très rapidement en produisant de l'azote moléculaire et des carbocations^{110,111}.

Deux réactions chimiques sont essentielles au greffage de groupements aryles sur une surface : la *diazotation* qui permet l'obtention du cation diazonium à partir de l'amine aromatique primaire correspondante et la *dédiazotation* qui entraîne un départ de diazote et la formation d'un radical Ar^\cdot (dédiazotation homolytique) ou d'un cation Ar^+ (dédiazotation hétérolytique) et qui va conduire à la formation d'une liaison forte entre le groupement aryle et le substrat. Les mécanismes en jeu dans ces deux réactions seront discutés dans les paragraphes suivants.

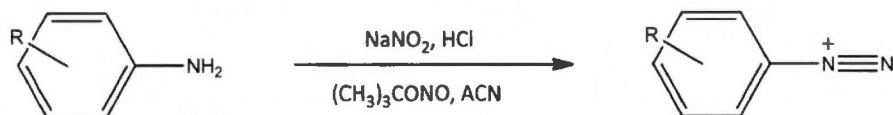


Figure 1.25 Réaction de diazotation en milieu aqueux ou en milieu organique

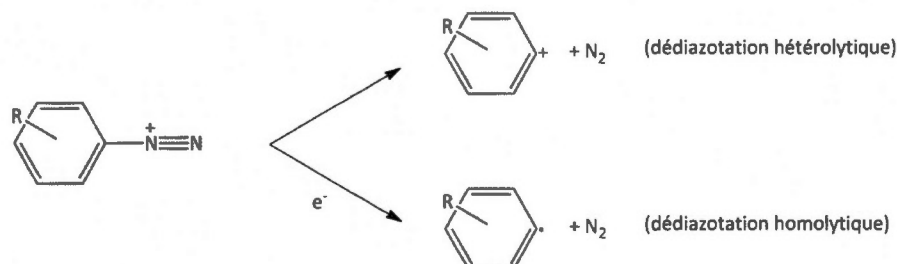


Figure 1.26 Réaction de dédiazotation hétérolytique ou homolytique d'un cation d'aryldiazonium¹¹²

1.4.3.1 Mécanismes de formation *in-situ* des cations diazonium

Intéressons nous dans un premier temps à la réaction de *diazotation* qui permet la formation d'un cation aryldiazonium à partir d'une amine primaire aromatique en présence d'une source de nitrite. Elle peut être effectuée en milieu aqueux à pH acide en présence de nitrite de sodium (NaNO_2) ou en milieu organique aprotique, le plus souvent dans l'acétonitrile en présence de tert-butyl nitrite ($(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$).

Les cations diazonium peuvent de cette façon être générés *in-situ* dans la cellule électrochimique et directement en présence du substrat à greffer. Ceci permet de s'affranchir d'éventuelles étapes d'isolation ou de purification des sels de diazonium et de limiter les risques liés à leur manipulation. On notera tout de même que dans ce cas d'une réaction *in-situ*, un excès de nitrite est nécessaire pour que la réaction soit complète¹¹³. La méthode d'obtention du cation diazonium (sel isolé ou généré *in-situ*) n'a pas d'effet sur l'efficacité de la réaction de greffage¹¹³. Les cinétiques de formation *in-situ* des cations diazonium vont dépendre notamment de la

molécule concernée, du solvant et de la température. A titre d'exemple, la formation du cation 3-diazopyridinium est instantanée en solution aqueuse ¹¹⁴ alors que celle du cation 4-nitrophényle en milieu organique nécessite une dizaine de minutes ¹¹³.

- Diazotation en milieu aqueux

En milieu aqueux, la réaction de diazotation a lieu en présence de nitrite de sodium (NaNO_2) qui va réagir à pH acide pour former de l'acide nitreux. L'acide nitreux se décompose ensuite en cation nitrosyle (NO^+) (cf. Figure 1.27).

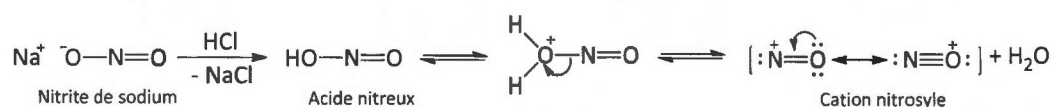


Figure 1.27 Mécanisme de formation du cation nitrosyle en milieu acide. D'après ¹¹⁰

Un sel de N-nitrosammonium est ensuite formé par attaque nucléophile des groupements amines sur le cation nitrosyle (NO^+) selon la réaction suivante :

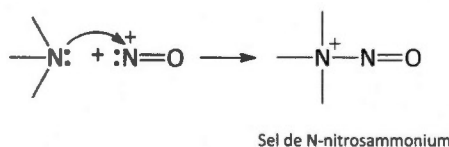


Figure 1.28 Formation du sel de N-nitrosammonium. D'après ¹¹⁰

Dans le cas des amines primaires, une déprotonation du sel de N-nitrosammonium conduit à la formation d'une N-nitrosamine primaire qui, à la suite d'une série de migration d'atomes d'hydrogène, se réarrange en diazohydroxyde. Finalement, une protonation suivie du départ d'une molécule d'eau conduit à la formation des cations diazonium (R-N_2^+). Le mécanisme de formation du cation benzènediazonium en milieu acide à partir de l'aniline est présenté à la Figure

1.29. Récemment, des études ont montré que dans le cas où l'amine aromatique est substituée par un groupement acide organique, la réaction de diazotation peut être catalysée par auto-protonation simplement du fait de l'acidité de la molécule ^{115,116}.

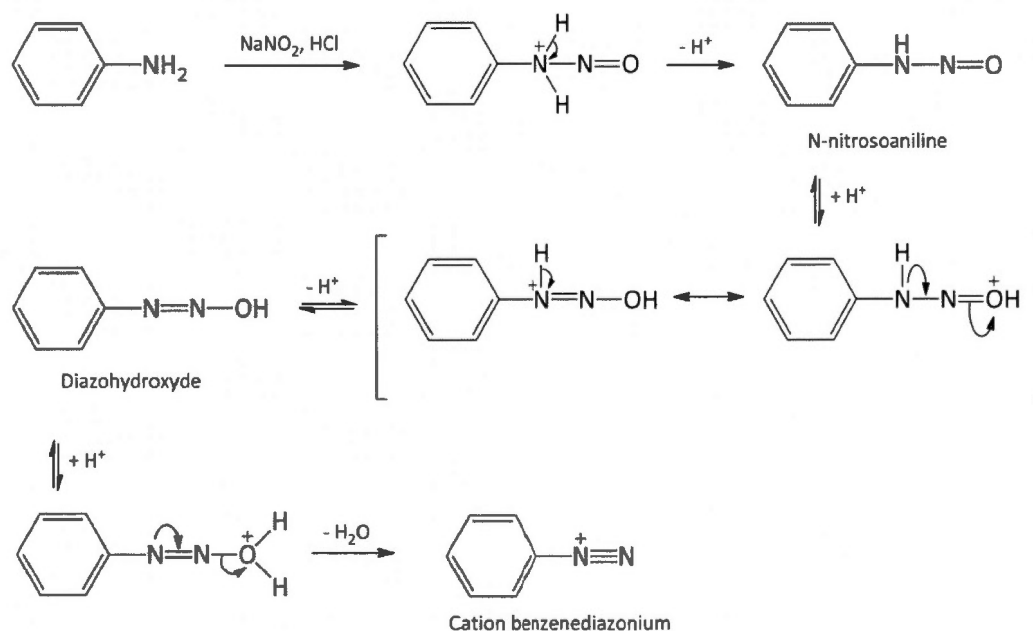


Figure 1.29 Mécanisme de formation du cation benzènediazonium en milieu acide à partir de l'aniline. D'après ¹¹⁰

- Diazotation en milieu organique

La réaction de diazotation en milieu organique a été pour la première fois rapportée par Doyle à la fin des années 1970 ^{117,118}. Cette réaction va permettre le greffage de molécules dont le précurseur aminé n'est pas soluble en milieu aqueux, ce qui est le cas des aminoquinones par exemple ¹¹³. Les ions diazonium peuvent donc être produits dans des solvants organiques par réaction avec des nitrites d'alkyles ¹¹¹ d'après la réaction suivante :

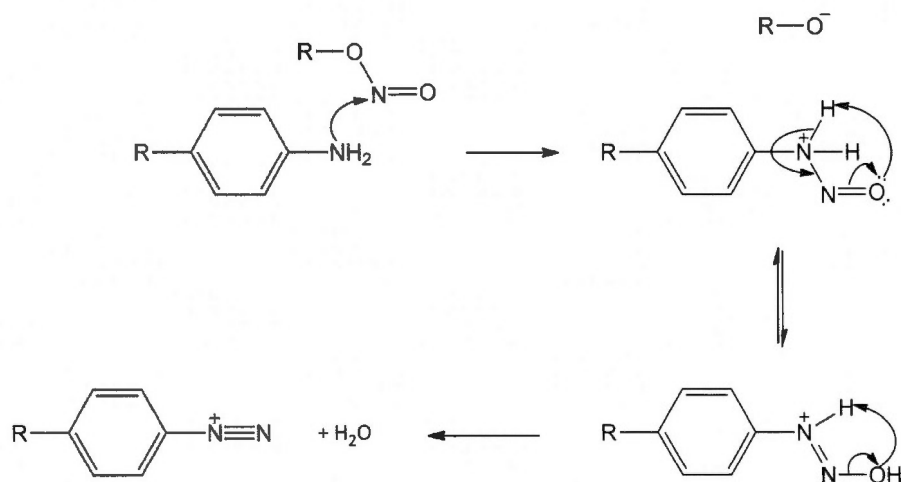


Figure 1.30

Mécanisme de diazotation en milieu organique. D'après ¹¹¹

1.4.3.2 Mécanismes de greffage sur substrats carbonés

Une fois le cation diazonium formé, le greffage est effectué via une réduction monoélectronique concertée avec le départ d'un N₂ ¹¹⁹. Cette réduction du cation Ar-N₂⁺ en radical Ar· a lieu à des potentiels relativement élevés. La réduction de ces radicaux Ar· en anions Ar⁻ n'intervient qu'à des potentiels beaucoup plus négatifs et ne va donc pas rentrer en compétition avec la réaction de greffage ^{87,88,120}.

Il est possible d'effectuer la réduction des cations diazonium de plusieurs manières. Dans le cas d'un *greffage électrochimique* on impose au substrat un potentiel plus négatif que le potentiel de réduction du cation Ar-N₂⁺. De cette façon on force la formation du radical à la surface de l'électrode. Maintenant, si le substrat est capable spontanément de céder des électrons, la réaction peut se faire sans polarisation et dans ce cas on parlera de *greffage spontané*. Dans le cas du carbone, celui-ci va donc s'oxyder pour fournir les électrons nécessaires à la réduction des cations diazonium. La formation d'une liaison covalente entre le substrat et les groupements aryles va entraîner un changement d'hybridation du carbone de sp² vers sp³ ⁸⁸.

Les mécanismes de greffage par réduction des sels de diazonium peuvent être très complexes et dépendent à la fois de la méthode (spontanée ou électrochimique) et du substrat. Nous nous intéresserons ici essentiellement aux substrats carbonés. La structure et l'état de surface du carbone peuvent avoir un impact sur l'efficacité des réactions de greffage, il est donc important de se poser les questions suivantes :

- Y-a-t-il des sites de greffage préférentiels sur les substrats carbonés ?
- Quels sont les mécanismes en jeu, en particulier quel rôle joue le substrat ?
- Quelles sont les caractéristiques de stabilité et de morphologie des couches greffées ?
- Particularités des substrats carbonés

Le carbone est un substrat tout à fait particulier. La forme allotropique (ex. graphite, nanotubes de carbone, graphène, carbone vitreux et carbone activé), le taux de graphitisation (ratio $C\ sp^2/C\ sp^3$), la structure poreuse et microporeuse, l'état de surface *id est* la présence de fonctions oxygénées à sa surface, vont jouer un rôle considérable sur l'efficacité du greffage et sur la structure des couches greffées.

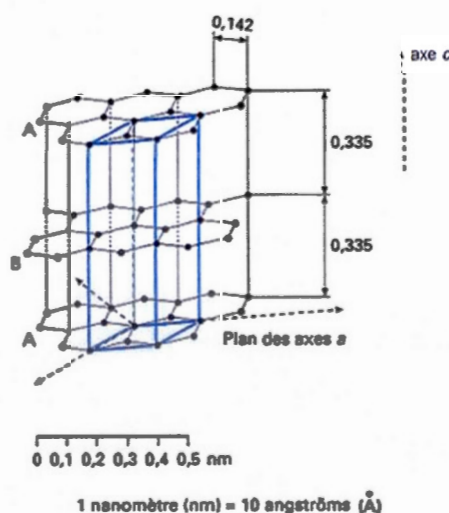


Figure 1.31

Structure du graphite naturel hexagonal. Illustration tirée de ¹²¹

Dans les carbones graphitiques les plans contenant les directions cristallographiques « a » et « c » (cf. Figure 1.31) sont communément appelés plans basaux (basal planes en anglais) et plans de bordure (edge planes en anglais) respectivement. Les plans de bordure contiennent généralement différents types de fonctions oxygénées ⁸⁹ et présentent une meilleure réactivité chimique que les plans basaux ^{89,98}.

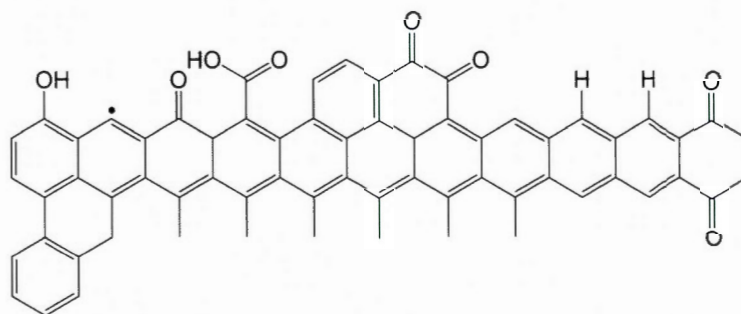


Figure 1.32 Représentation schématique de fonctions oxygénées présentes sur les plans de bordure d'un matériau graphitique amorphe.

1.4.3.3 Greffage électrochimique

Le greffage électrochimique nécessite d'imposer au substrat un potentiel plus négatif que le potentiel de réduction du cation diazonium. Il ne peut donc être réalisé que sur des substrats massifs (graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) ou carbone vitreux). Cette polarisation du substrat va induire un transfert électronique entre l'électrode et le cation diazonium entraînant la formation d'une espèce radicalaire.

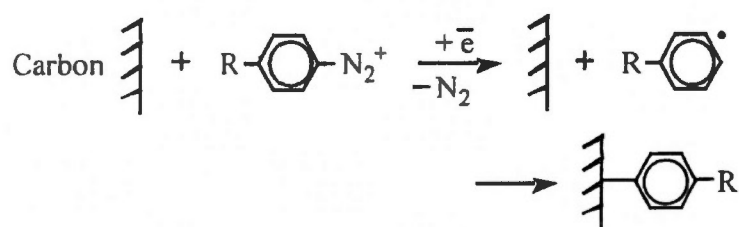


Figure 1.33 Mécanisme de greffage électrochimique. Mise en évidence de la formation d'un radical aryle par transfert électronique entre l'électrode et le cation diazonium. D'après ⁹⁷

Les techniques de voltamétrie cyclique ou de chronoampérométrie utilisées présentent des profils tout à fait caractéristiques qui vont permettre de vérifier rapidement l'efficacité du greffage. La Figure 1.34 représente une courbe d'électrogreffage par voltamétrie cyclique de la 1-aminoanthraquinone sur une électrode de carbone vitreux. Une vague de réduction irréversible attribuée à la réduction du cation diazonium en radical aryle apparaît au 1^{er} cycle à 0,48 V vs. Ag/AgCl. La disparition totale de cette vague de réduction dès le 4^{ème} cycle est due à la formation d'une couche organique qui empêche l'accès à la surface de l'électrode à d'autres cations diazonium ¹⁰³.

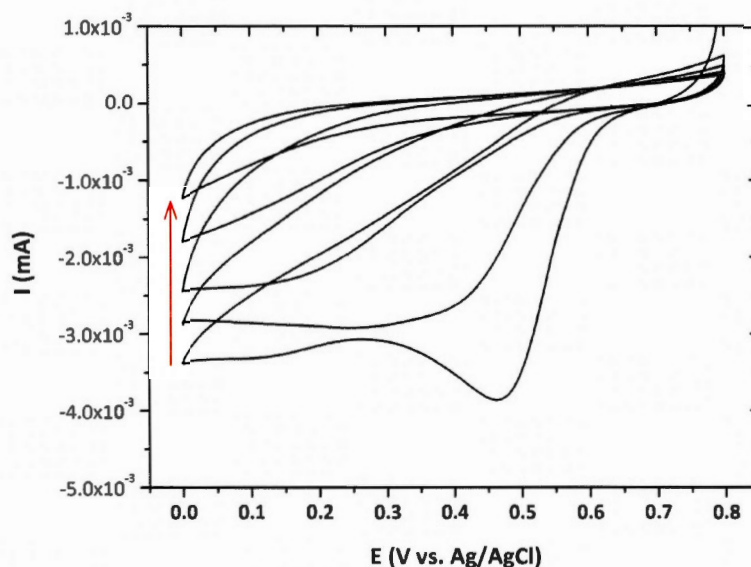


Figure 1.34 Courbe d'électrogreffage sur carbone vitreux (électrode de travail) par voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans une solution de 1 mM 1-aminoanthraquinone, 3 mM tert-butyl nitrite et 0,1 M Et_4NBF_4 dans l'acétonitrile. Les 5 premiers cycles sont représentés. Une électrode Ag/AgCl et une grille de Pt sont utilisées respectivement comme électrode de référence et contre électrode.

Cet effet de blocage de la surface peut être confirmé grâce à l'utilisation d'une sonde redox en solution (comme par exemple $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) tel que présenté à la Figure 1.35. Le film organique formé sur la surface de l'électrode de travail va empêcher le transfert électronique nécessaire à la réaction électrochimique du couple en solution. Ceci se traduit par une diminution de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction et par une augmentation de la séparation entre les pics.

Kariuki et McDermott ont montré que le greffage sur HOPG est initié préférentiellement sur les plans de bordure¹²² ou au niveau de défauts qui peuvent générer des états électroniques localisés augmentant la densité d'états à proximité du niveau de Fermi et rendant ainsi le transfert électronique plus favorable^{122,123}

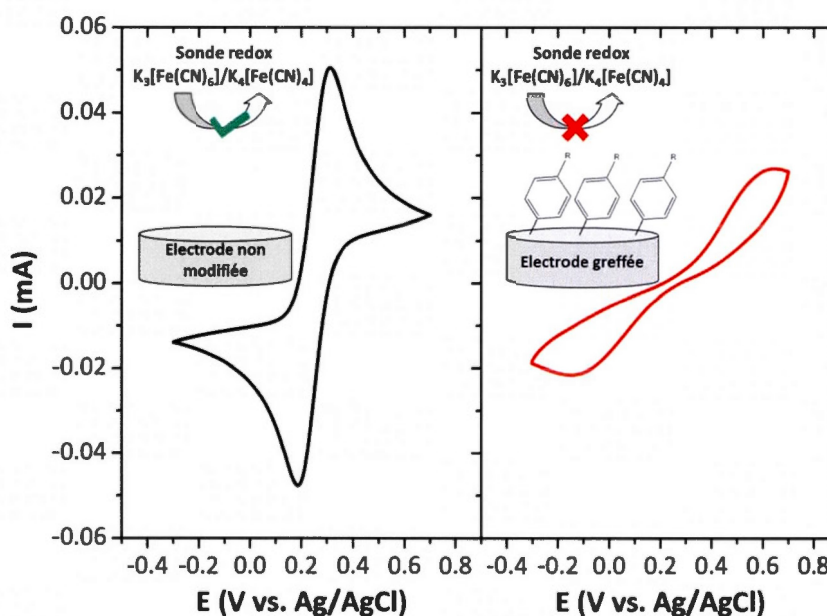


Figure 1.35 Effet de blocage d'une électrode greffée. Voltamétrie cyclique d'un couple $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ en solution.

Immobilisation des molécules sur la surface. Lorsque la molécule greffée est électroactive, l'allure des voltamogrammes (symétrie des pics, même potentiel pour les vagues d'oxydation et de réduction) confirme que les processus électrochimiques en jeu ne sont pas gouvernés par la diffusion et que les molécules sont bien immobilisées à la surface de l'électrode ^{9,120}. Les spectroscopies vibrationnelles, infrarouge ou Raman, sont également très utilisées. Par exemple la présence de groupements nitrophényles sur une surface est très facilement caractérisée en spectroscopie infrarouge grâce à ses deux bandes d'élongation symétrique et antisymétrique à environ 1350 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} respectivement ^{96,103,120}. Les techniques de microscopie en champ proche sont évidemment tout à fait adaptées à la caractérisation de surface. Des images par microscopie à force atomique (AFM) ¹²⁴ ou microscopie par effet tunnel (STM) ^{122,125} ont permis de mettre en avant la présence d'une couche organique sur des substrats carbonés et donnent également des

informations sur l'organisation et l'homogénéité de cette couche greffée sur le substrat.

Force de la liaison. Les couches greffées ne peuvent être complètement retirées de la surface que par abrasion ou par polissage des électrodes. La résistance des films greffés à des sollicitations électrochimiques par cyclages successifs ou en appliquant des valeurs de potentiel extrêmes ¹²⁶, à des rinçages successifs par différents solvants organiques et/ou dans des bains à ultrasons ^{87,88,90} et à des traitements en température ^{127,128} est très souvent utilisée pour prouver la force de cette liaison entre la molécule et le substrat. L'existence d'une liaison covalente métal-C peut être identifiée par des mesures TOF-SIMS. Combellas *et al.* ont pu détecter la présence de fragments C-aryle attribués à la formation d'une liaison covalente entre le groupement aryle de la molécule greffée et leur substrat de carbone vitreux ¹²⁹.

Épaisseur des couches greffées. Les paramètres expérimentaux utilisés pendant la réaction de greffage tels que : le milieu aqueux ou organique ¹²⁴, la concentration en précurseurs aminés ⁸⁷, le potentiel et le temps de la réaction ¹²⁵, ainsi que la charge consommée ¹²⁰ vont avoir un impact sur l'épaisseur de la couche greffée ^{98,120} qui peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres dans certaines conditions expérimentales ¹³⁰. En effet, Ceccato *et al.* ont montré la croissance de couches épaisses dans le cas où les groupements aryles greffés sont électroactifs ^{130,131}. Ils peuvent servir de médiateur en transportant les électrons de l'électrode vers la surface de la couche greffée. Cette augmentation de l'épaisseur implique donc la croissance de multicouches dont les mécanismes seront détaillés dans les paragraphes suivants.

1.4.3.4 Greffage spontané

Le greffage spontané ne requiert pas de polarisation du substrat à modifier, c'est donc une méthode de choix pour la modification d'échantillons disponibles sous forme de poudres ⁹⁸ tels que les carbones activés ^{106,132,133}, les nanotubes de carbone ¹³⁴, ou le graphène ¹³⁵. Cette méthode qui présente un très grand intérêt pour des applications notamment dans le domaine du stockage de l'énergie ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ et a été développée sur le plan industriel par la société Cabot Corp. qui est à l'origine de plusieurs dépôts de brevets sur ce sujet ^{116,136}.

Les mécanismes, notamment concernant la participation du substrat, demeurent à ce jour moins clairs que ceux en jeu lors d'un greffage électrochimique. Adenier *et al.* ont étudié le greffage spontané de groupements 4-nitrobenzène sur différents substrats métalliques (Zn, Fe, Ni) et sur du carbone vitreux. Ils corrélaient l'efficacité du greffage avec le potentiel en circuit ouvert des substrats (dans leurs conditions de mesure : $E_{OCV}(\text{Zn}) = -0.50 \text{ V} < E_{OCV}(\text{Cu}) = -0.15 \text{ V} < E_{OCV}(\text{Fe}) = -0.05 \text{ V}$ vs. SCE.). Pour un cation diazonium donné, le greffage sera d'autant plus efficace que le métal pourra céder facilement des électrons. L'hypothèse la plus plausible est donc celle d'un transfert électronique entre l'électrode et le cation diazonium ^{94,95}. Néanmoins, un greffage spontané est également observé sur carbone vitreux et ce, bien que son potentiel en circuit ouvert soit relativement élevé ($E_{OPC}(\text{carbone vitreux}) = +0.63 \text{ V}$), d'autres mécanismes interviennent donc dans le cas des substrats carbonés.

On peut donc se poser la question suivante : lors d'un greffage spontané y-a-t-il un transfert électronique entre la surface de carbone et le cation diazonium ?

Sur carbone vitreux. Compton et ses collaborateurs suggèrent qu'il n'y a pas de transfert électronique entre l'électrode et les cations diazonium ^{137,138} et proposent

plutôt la formation d'un cation aryle, issu de la décomposition du cation diazonium, et pouvant réagir avec des groupements oxygénés de surface pour former des espèces de type arylester. Cette hypothèse est en accord avec des résultats obtenus par Combellas *et al.* qui ont constaté par des mesures TOF-SIMS des liaisons de type -O-aryle indiquant un greffage au niveau de ces fonctions oxygénées de surface ¹²⁹. A contrario, Le Floch *et al.* optent pour un mécanisme redox entre le substrat et le cation diazonium ¹³⁹. S'ils observent bien un greffage spontané avec le cation 4-nitrophényle diazonium, aucune modification de l'électrode n'est constatée pour des cations plus difficiles à réduire. Ce qui impliquerait qu'un transfert électronique est nécessaire au greffage. Finalement, grâce à des mesures AFM couplées à des mesures électrochimiques, Lehr *et al.* ont récemment montré que le greffage spontané de groupements 4-nitrobenzène procède sans doute via les deux mécanismes ¹⁴⁰. Aux premiers instants de la réaction, une croissance rapide a lieu via un transfert électronique avec le substrat. Ce mécanisme domine jusqu'à ce que l'épaisseur du film atteigne une valeur limite qui ne permet plus ce transfert électronique. Un deuxième mécanisme de croissance intervient ensuite, qui n'est plus dépendant du substrat, et qui pourrait impliquer les cations aryles.

Sur carbone activé. Le mécanisme de greffage spontané sur carbone activé proposé par Toupin et Bélanger ¹⁴¹ met en avant l'importance de la présence de groupements oxygénés de surface. Le carbone doit être capable de réduire les cations diazonium pour initier la réaction. Il joue donc le rôle de nucléophile en transférant ses électrons π aux cations diazonium, ce transfert d'électrons est concerté avec le départ du N_2 et entraîne la formation de radicaux aryles. Si maintenant des fonctions oxygénées sont présentes à la surface du carbone, celles-ci peuvent subir une décarboxylation concertée avec la dédiazotation du cation diazonium. Ce dernier jouerait le rôle

d'électrophile remplaçant le groupement carboxyle qui quitterait la surface du carbone sous forme de CO_2 .

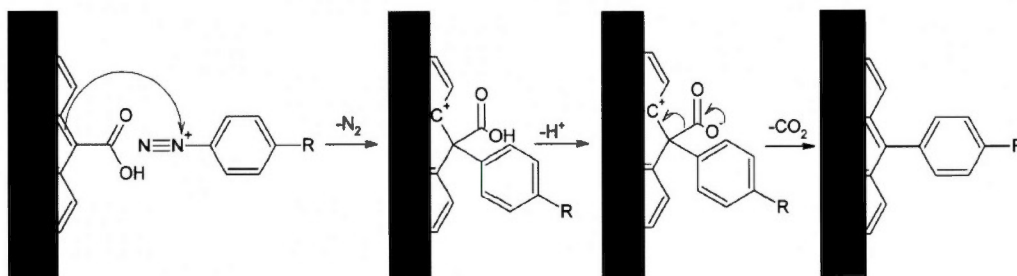


Figure 1.36 Mécanisme de greffage spontané sur carbone activé proposé par Toupin et Bélanger¹⁴¹. Décarboxylation des fonctions oxygénées de surface concertée avec la dédiazotation du cation diazonium

Ce mécanisme est en accord avec la diminution de la concentration en oxygène de surface, déterminée par XPS après greffage, observée par les auteurs. Le greffage s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique du carbone, et plus particulièrement d'une obstruction des pores de diamètre inférieur à 2 nm, qui va entraîner une diminution de la capacité de double couche. Néanmoins, la contribution faradique apportée par les molécules greffées va largement compenser cette perte de capacité de double couche, comme nous le verrons plus loin (cf. 1.4.3.6). Ceci indique qu'à nouveau les plans de bordure et les zones de défauts électroniques sont des sites préférentiels de greffage.

Épaisseur des couches greffées. Sur carbone vitreux, l'épaisseur de la couche greffée augmente avec le temps de réaction et la concentration en cation diazonium jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à quelques monocouches^{94,95,98}. Sur carbone activé, les valeurs de concentration surfacique sont beaucoup plus faibles.

Toupin et Bélanger évaluent la concentration surfacique de groupements 4-nitrophényles à $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ¹²⁸ soit environ 20% de la concentration surface d'une monocouche parfaitement compacte ¹²⁰ et suggèrent plutôt la formation de monocouches localisées au niveau de sites très réactifs (plans de bordure) ¹⁴¹.

Si la cinétique de formation de couches est plus lente et leur épaisseur généralement plus faible ^{98,129,142,143}, les films greffés par voie spontanée présentent les mêmes caractéristiques et les mêmes propriétés que ceux formés par voie électrochimique ¹²⁹.

1.4.3.5 Mécanismes de croissance de multicouches

L'organisation des molécules greffées sur le substrat n'a la plupart du temps pas grand-chose à voir avec l'image d'une monocouche parfaite. Les radicaux aryles sont des espèces très réactives qui peuvent entre autres, réagir avec un autre radical en solution pour former des dimères ¹⁴⁴, avec des radicaux hydrogène provenant du solvant ^{119,145} ou avec un groupement aryle déjà greffé ^{90,122,125}. Kariuki et McDermott ont été parmi les premiers à envisager la croissance de multicouches d'après leurs résultats AFM. Ils ont proposé un mécanisme de croissance de type polymérisation dans lequel le film greffé est ancré sur un substrat de graphite HOPG ¹²² ou de carbone vitreux ¹²⁵ au niveau de sites de nucléation limités et croît via des réactions avec des radicaux aryles en solution.

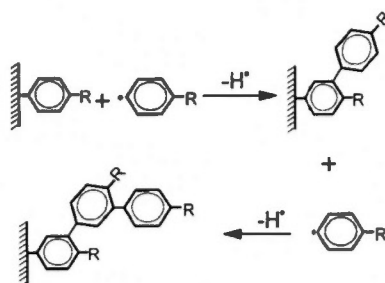


Figure 1.37 Mécanisme de croissance de multicouche proposé par Kariuki et McDermott^{122,125}

Formation de liaisons azo pendant le greffage. La formation de ponts azo ($R_1-N=N-R_2$) durant le greffage a été proposée pour la première fois par Saby *et al.*¹⁴⁶. Elle a été identifiée en XPS grâce à la présence d’un signal sur le spectre de cœur N 1s à environ 400 eV et ceci même lorsque le groupement aryle greffé ne contient pas d’azote⁹⁰. Toupin et Bélanger ont par la suite confirmé cette hypothèse en greffant de la *p*-azobenzène sur un substrat carboné. La présence d’une liaison azo dans la molécule se traduisant bien en XPS par un signal fort à 400.1 eV sur le spectre de cœur N 1s¹²⁸.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la formation de ce type de liaison pendant le greffage, la question principale étant de savoir si la formation de ces ponts azo a lieu entre le substrat et le groupement aryle et/ou à l’intérieur du film organique. Saby *et al.* ont d’abord privilégié la 1^{ère} option en suggérant la formation de ponts de type azo par couplage entre les cations diazonium et des groupements phénols de surface¹⁴⁶. Ce modèle a été complété par la suite par Laforgue *et al.* qui précisent que la réduction du cation diazonium peut conduire à la formation d’un radical azoaryle qui peut se lier avec la surface du substrat ou réagir avec des groupements déjà greffés⁹⁰.

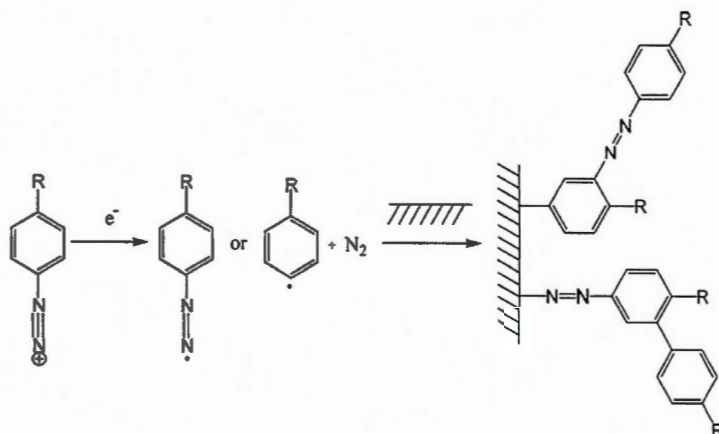


Figure 1.38 Mécanismes de formation de liaison azo en cours de greffage proposé par Laforgue *et al.*⁹⁰

Le mécanisme final le plus complet permettant d'expliquer à la fois la croissance de multicouches et la formation de liaisons azo a été proposé par Pinson et ses collaborateurs¹⁴⁷ (cf. Figure 1.39). Des mesures FT-IR et TOF-SIMS leur ont permis de confirmer la présence de liaisons azo au sein de la couche greffée. La concentration de ces liaisons n'est pas dépendante de la méthode de greffage chimique ou électrochimique employée mais augmente avec l'épaisseur du film. Ceci dit, la présence de fonctions azo liant le substrat avec des groupements aryles est également confirmée par leurs mesures sur des couches très minces.

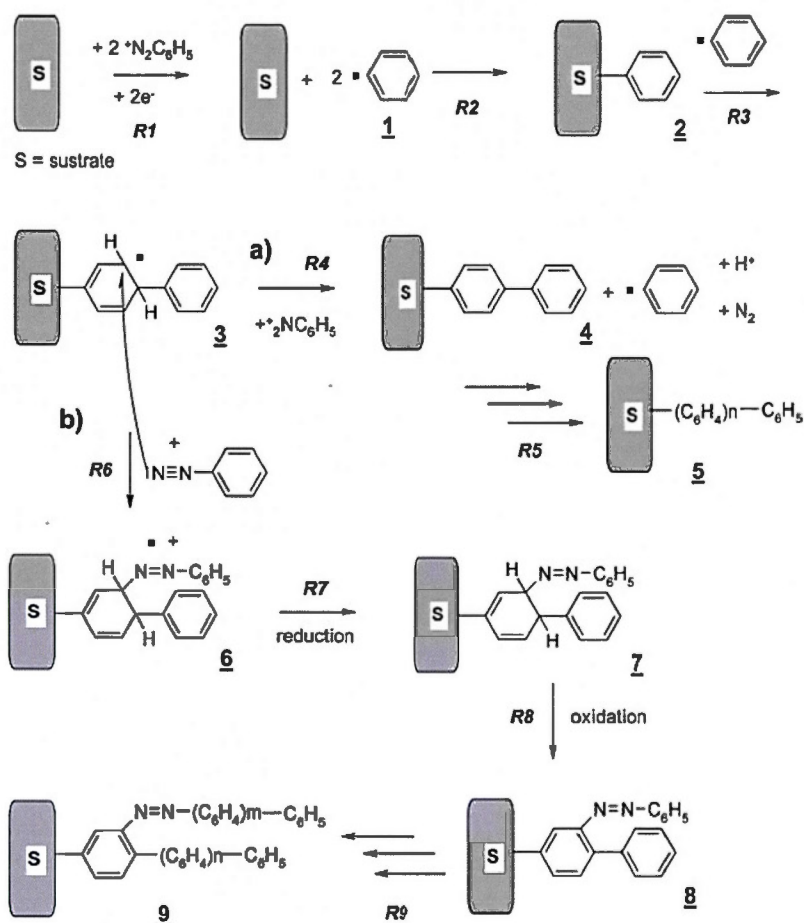


Figure 1.39 Mécanismes de formation de multicouches et de liaisons de type azo en cours de greffage proposés par Doppelt *et al.*¹⁴⁷

Le mécanisme de croissance reprend les hypothèses formulées par Combellas *et al.*¹²⁹ : la réduction d'un cation diazonium entraîne la formation d'un premier radical qui se greffe directement de façon covalente à la surface du substrat (R2). Le transfert d'un 2^{ème} électron à un autre cation diazonium entraîne la formation d'un 2^{ème} radical qui va attaquer le 1^{er} pour former un radical cyclohexadiényle (R3). La croissance de la multicouche peut ensuite se poursuivre de plusieurs manières. Premièrement, le radical cyclohexadiényle peut être oxydé par un transfert d'électron

avec un autre cation diazonium en solution. Il en résulte la formation d'un dimère attaché à la surface, d'un proton et d'un nouveau radical aryle (R4) qui peut lui-même réagir avec le dimère pour finalement poursuivre la croissance de la chaîne polyphénylique (R4 et R5). La 2^{ème} possibilité est l'attaque du radical cyclohexadiényle par un cation diazonium pour former un diimide. La réaction R6 donne un cation radicalaire qui peut être facilement réduit (R7). Finalement la restauration de l'aromaticité et de la conjugaison va mener à une oxydation (R8). Ce mécanisme partiellement catalytique rend possible la croissance de multicouches même dans le cas d'un greffage spontané et justifie également la présence de liaisons azo à l'intérieur de la couche.

Adsorption. Il est tout de même important de noter que le film organique peut contenir des espèces non greffées, ni à la surface ni à d'autres groupements aryles ¹²⁶. De nombreux produits secondaires peuvent être formés au cours de la réaction de greffage comme des groupements aryles en solution (Ar-R) produits par réaction avec un radical hydrogène du solvant, des dimères (Ar-Ar' ou Ar-N=N-Ar') ou des oligomères ^{126,147}. Ces espèces, riches en cycle aromatique, peuvent être physisorbées sur la couche greffée via des liaisons faibles de type empilement π - π .

1.4.3.6 Greffage d'anthraquinone par réduction de cations diazonium

Greffage électrochimique. La 1^{ère} publication rapportant le greffage électrochimique d'anthraquinone sur une électrode de carbone vitreux date de la fin des années 1990 ⁸⁸. Depuis des unités anthraquinones ont été greffées électrochimiquement sur des substrats métalliques (Fe ⁹⁶, Au ^{131,148}) ou carbonés (carbone vitreux ¹¹³, HOPG ¹⁴⁹, particules de carbone ¹⁵⁰) pour des applications comme détecteur de pH ¹⁵⁰

par exemple mais essentiellement pour la réduction électrochimique de l'oxygène¹⁵¹⁻¹⁵⁴.

Greffage spontané. Tammeveski et ses collaborateurs ont montré que l'efficacité du greffage, avec la formation d'une liaison forte entre l'anthraquinone et le substrat de carbone vitreux, ne dépend pas de la méthode chimique ou électrochimique employée¹⁵⁵. L'anthraquinone a été greffée spontanément sur d'autres substrats carbonés tels que des carbones activés^{106,133,156,157} ou des tissus de carbone¹⁵⁸. En 2003, la société Cabot Corp. dépose un brevet sur le greffage spontané d'anthraquinone sur des noirs de carbone pour des applications comme matériau d'électrode de supercondensateurs¹⁵⁹.

Par la suite, Pickup^{157,158}, Bélanger^{106,133} et leurs collaborateurs ont beaucoup travaillé sur cette thématique en étudiant les performances de ces électrodes en milieu acide^{106,133}. Le greffage spontané d'anthraquinone n'entraîne pas de polymérisation en surface ni de formation de multicouches. Cependant, les deux équipes ont constaté une diminution dramatique de la surface spécifique après greffage due à un blocage quasi-immédiat de la microporosité du carbone par les molécules greffées^{133,157}. L'entrée des micropores du carbone est une zone riche en plans de bordure et en défauts ce qui en fait un site très réactif. Cette diminution de la surface spécifique entraîne fatalement une diminution de la capacité de double couche. Ce phénomène est bien représenté sur les voltamogrammes cycliques de la Figure 1.40 sur laquelle on constate bien cette diminution du courant capacitif (entre -0,7 et -1 V vs. Hg/HgO) après greffage (trait plein).

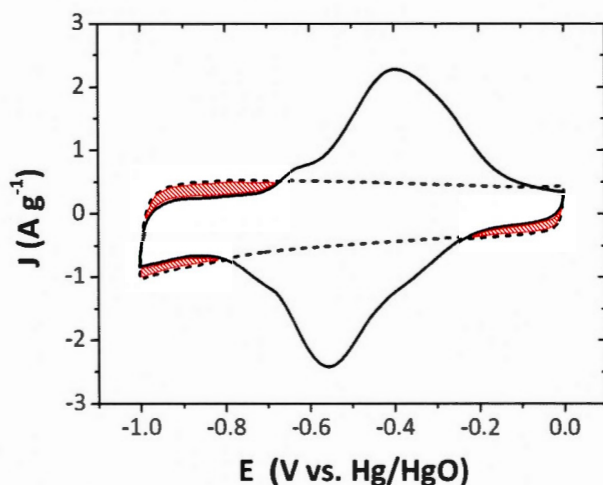


Figure 1.40 Voltamétrie cyclique à 5 mV s^{-1} dans KOH 1M pour un carbone activé non modifié (traits pointillés) et greffé avec des entités phénanthrènequinones (trait plein).

Ceci étant dit, cette perte de capacité de double couche est largement compensée par la contribution faradique apportée par les molécules greffées et les auteurs parviennent de cette façon à doubler la capacité totale (C g^{-1}) de l'électrode^{106,158}.

L'antraquinone possède un potentiel négatif en milieu aqueux. Les carbones greffés avec de l'antraquinone ont donc été utilisés comme matériau d'électrode négative dans des systèmes asymétriques en milieu acide, combinés par exemple avec du carbone non modifié¹⁵⁸ ou du RuO_2 ¹⁰⁸ comme matériau d'électrode positive. On peut citer un autre exemple particulièrement intéressant proposé par l'équipe de Pickup¹⁰⁷. Le carbone modifié avec l'antraquinone est toujours utilisé comme matériau d'électrode négative et la même stratégie de greffage est utilisée pour augmenter également la capacité de l'électrode positive. Cette fois c'est le catéchol (dihydroxybenzène) qui est choisi car il présente deux processus électrochimiques réversibles en milieu acide à 0,4 et 0,6 V vs. Ag/AgCl. La combinaison des deux

électrodes, dont les voltamogrammes cycliques sont présentés à la Figure 1.41, permet de doubler la densité d'énergie du dispositif par rapport à un système symétrique carbone/carbone.

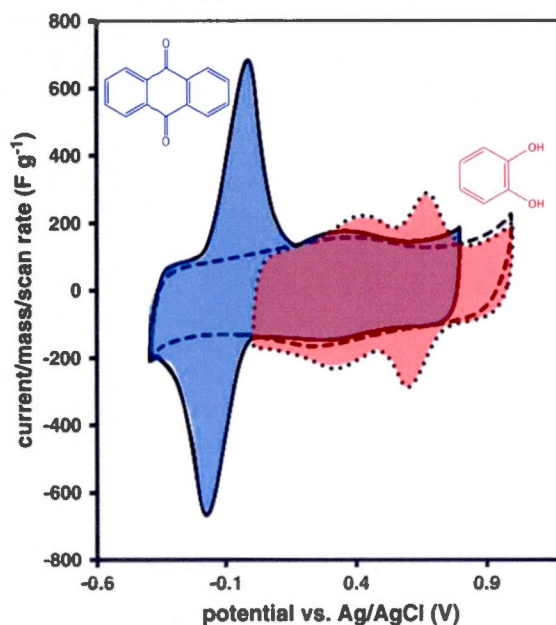


Figure 1.41 Voltamétrie cyclique à 20 mV s^{-1} dans H_2SO_4 1 M d'un dispositif asymétrique constitué de carbone modifié avec de l'anthraquinone et avec du catéchol comme matériau d'électrode négative et positive.

1.5 Objectifs du projet de thèse

La finalité de ce projet est le développement d'un supercondensateur hybride constitué d'une électrode de carbone activé et d'une électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et fonctionnant en électrolyte aqueux. La stratégie choisie pour augmenter la capacité du dispositif, et donc a fortiori son énergie spécifique, est le greffage covalent de molécules électroactives de type quinone sur le matériau carboné.

Dans un 1^{er} temps, l'objectif a été de synthétiser le matériau d'électrode négative présentant les meilleures performances possibles lors de cyclages en milieu alcalin. Comme nous avons pu le voir précédemment, le choix du substrat carboné est essentiel. Il existe une grande quantité de carbones disponibles commercialement possédant des tailles de particules, des conductivités électroniques et des structures microporeuses différentes. Des études préliminaires menées au laboratoire sur plusieurs types de carbones ont poussé notre choix vers le Black Pearls 2000. Ce carbone présente une surface spécifique de l'ordre de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dont 70% sont dus à la microporosité. La concentration d'oxygène en surface est élevée (environ 10 % at. tel que déterminé par XPS) ce qui traduit d'une grande concentration de fonctions oxygénées de surface. Tout au long de cette thèse, le Black Pearls a été le seul noir de carbone utilisé. Nous nous sommes plutôt intéressés à l'influence de la méthode de greffage et de la molécule choisie sur les performances électrochimiques des électrodes modifiées.

L'objectif principal qui a motivé toute la 1^{ère} partie de cette thèse a été l'obtention de carbones greffés présentant à la fois des capacités élevées et la meilleure stabilité en cyclage en milieu alcalin possible. Les travaux ont débuté avec le greffage d'entités anthraquinones, des études préliminaires menées au laboratoire Bélanger ayant montré des résultats encourageants en milieu acide. Dans le chapitre 2 nous nous sommes attachés à caractériser précisément les films organiques et à vérifier l'électroactivité des molécules greffées.

Les performances en cyclage des électrodes greffées en milieu alcalin ont ensuite été évaluées dans le chapitre 3. La stabilité des électrodes greffées avec l'anthraquinone étant relativement mauvaise en milieu basique, une nouvelle approche de greffage a été mise en place permettant une amélioration de l'efficacité de la réaction et donc de la cyclabilité des électrodes modifiées.

L'influence de la molécule greffée sur les performances des électrodes a été le sujet d'étude du chapitre 4 via le greffage d'une nouvelle molécule : la 9,10-phénanthrènequinone. Une caractérisation complète de toutes les étapes, de la synthèse de la molécule jusqu'aux tests en cyclage des électrodes, a été effectuée.

Après l'élaboration des électrodes négatives, des systèmes complets carbone greffé/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été assemblés et cyclés en électrolyte alcalin. Pour comparaison des systèmes carbone/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont également été étudiés. Le but étant d'évaluer l'apport du greffage sur les performances de systèmes complets. Les résultats obtenus concluront ce manuscrit de thèse et seront présentés dans le chapitre 5.

CHAPITRE II

ACTIVITE ELECTROCHIMIQUE DES MOLECULES GREFFEES

2.1 Introduction

2.1.1 Evaluation de la quantité de molécules greffées

Lorsque l'on modifie une surface par greffage, en particulier pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie, il est extrêmement important d'avoir une estimation la plus précise possible de la concentration d'espèces greffées sur le substrat.

Deux grandeurs sont principalement utilisées dans la littérature :

- Le taux de recouvrement ou la concentration de surface noté Γ_{surface} et exprimé en mol cm^{-2}
- Le taux de greffage noté t_{greffage} et exprimé sans unité ou en pourcentage et qui représente le rapport entre la masse de molécules greffées et la masse totale de la poudre modifiée (voir plus bas).

Lorsque la molécule greffée comporte une fonction chimique facilement identifiable du type nitro ($-\text{NO}_2$)^{90,94}, sulfonyl ($-\text{SO}_3$)¹⁶⁰, ou halogénure (Br)^{126,129} il est possible d'utiliser des techniques spectroscopiques de caractérisation de surface. La 4-nitrophényldiazonium a été très souvent utilisée dans la littérature comme molécule modèle. La présence de groupements $-\text{NO}_2$ peut être très facilement caractérisée en spectroscopie infrarouge grâce à ses deux bandes d'élongation symétrique et antisymétrique à environ 1350 cm^{-1} et 1530 cm^{-1}

respectivement^{96,103,120}. En XPS également la signature des groupements $-\text{NO}_2$ est très claire avec la présence d'un pic à 406 eV sur le spectre de cœur N 1s^{90,94}.

L'XPS est une technique de caractérisation semi-quantitative. L'intégration des pics permet de remonter au pourcentage atomique d'un élément de surface mais on préfère le plus souvent exprimer les résultats sous forme d'un rapport de pourcentages atomiques. Dans le cas d'un greffage sur carbone, on s'intéressera au ratio R/C qui représente le rapport d'intensité entre l'élément caractéristique de la molécule greffée (soit par exemple l'azote pour le greffage de 4-nitrophényle) et le carbone¹¹³. Si l'on multiplie ce ratio par la densité d'atomes de carbone à la surface d'un plan basal (soit approximativement $7.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$), on peut remonter à une concentration surfacique d'espèces greffées, exprimée en mol cm^{-2} ^{126,128}.

Il est également possible d'accéder au taux de greffage en utilisant l'analyse élémentaire. Toupin et Bélanger ont par exemple dosé la concentration en azote dans une poudre modifiée par des groupements 4-nitrophényle, et ont pu estimer le taux de greffage d'après le calcul suivant¹²⁸:

$$t_{\text{greffage}} = \frac{\% \text{ at}_N \times (M_N + 6M_C + 4M_H + 2M_O)}{M_C \times (\% \text{ at}_C - 6 \% \text{ at}_N) + \% \text{ at}_N \times (M_N + 6M_C + 4M_H + 2M_O)} \times 100 \quad (2.1)$$

Avec % at : les pourcentages atomiques des différents éléments mesurés par analyse élémentaire et M : les masses molaires des éléments correspondants.

Cette équation prend en compte la présence d'un cycle benzénique par atome d'azote qui doit être soustraite de la masse du substrat carboné¹²⁸.

Néanmoins, dans le cas particulier d'un greffage de quinones sur un substrat carboné, l'utilisation de ces différentes techniques est beaucoup plus délicate. Ce point a été déjà soulevé précédemment par Smith et Pickup¹⁵⁶ ainsi que par

Weissmann *et al.* ⁸⁰. En effet, l'anthraquinone par exemple n'est composée uniquement que de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. L'analyse élémentaire ne serait donc pas suffisamment précise. Les techniques de caractérisation de surface, et notamment l'XPS peuvent être compliquées à utiliser. De plus, une détermination de la quantité de molécules greffées par XPS mène à une sous estimation de la quantité réelle car une couche du substrat (lorsque ce dernier est du carbone) contribue au signal obtenu (voir plus bas). Différencier les fonctions oxygénées présentes naturellement à la surface des carbones activés (ex. alcool, acide carboxylique, quinone) des fonctions quinones apportées par les molécules greffées peut s'avérer très difficile.

La voie la plus commune passe par une caractérisation électrochimique. Lorsque la molécule greffée est électroactive, l'allure des voltamogrammes cycliques (symétrie des pics, même potentiel pour les vagues d'oxydation et de réduction) confirme que les processus électrochimiques en jeu ne sont pas gouvernés par la diffusion et que les molécules sont bien immobilisées à la surface de l'électrode ^{9,120}. Les quinones sont électroactives en milieu aqueux. L'intégration de leurs vagues d'oxydation ou de réduction permet d'obtenir la charge faradique apportée par les molécules greffées (cf. Schéma 2.1). Dans le cas de l'anthraquinone par exemple sachant qu'en milieu acide 2 électrons sont échangés, le taux de greffage peut être obtenu d'après la relation suivante :

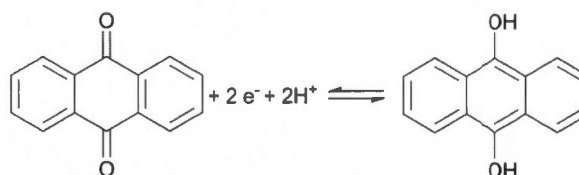


Schéma 2.1 Réaction d'oxydo-réduction de l'anthraquinone en milieu acide.

$$\text{Taux de greffage} = \frac{Q_{\text{molécules}} \times M_{\text{molécules}}}{n \times q \times N_A \times m_{\text{matière active}}} \quad (2.2)$$

Avec $Q_{\text{molécules}}$, la charge faradique associée aux molécules greffées (C), $M_{\text{molécules}}$, la masse molaire des molécules greffées (g mol^{-1}), n , le nombre d'électrons échangés, q , la charge élémentaire = $1,6 \times 10^{-19}$ C, N_A , la constante d'Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ mol^{-1} et $m_{\text{matière active}}$, la masse de carbone modifié (g)

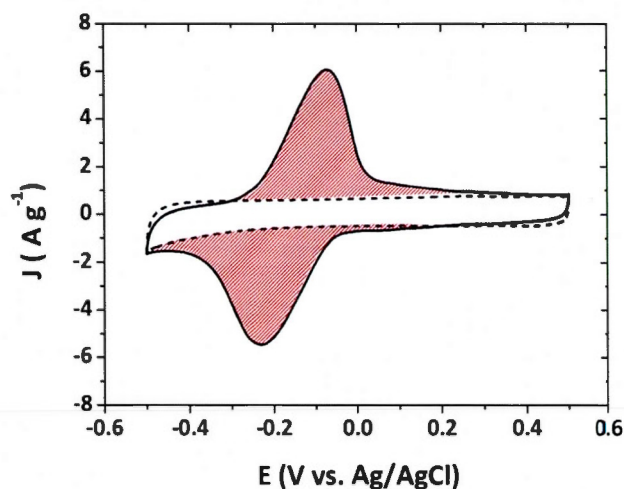


Figure 2.1 Voltamétrie cyclique dans H_2SO_4 (0,1M) à 5 mV s^{-1} d'une électrode de carbone non modifié et d'une électrode de carbone greffée avec la 2-aminoanthraquinone.

2.1.2 Stratégie proposée

Il faut tout de même être vigilant avec la valeur obtenue à partir d'un voltamogramme cyclique. En effet dans le calcul on considère implicitement que toutes les molécules greffées sont actives et accessibles électrochimiquement. Pour vérifier qu'il est possible et exact de faire cette approximation, nous avons procédé au greffage spontané d'une anthraquinone possédant un atome « marqueur » de chlore. La présence de l'atome de chlore va rendre possible l'utilisation de l'analyse

élémentaire. Les résultats obtenus seront corrélés avec des caractérisations par électrochimie et par analyse thermogravimétrique (ATG).

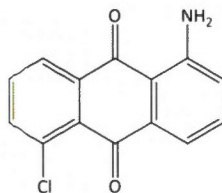


Schéma 2.2 Structure de la molécule 1-amino,5-chloroanthraquinone greffée.

Une vérification préalable a été effectuée pour s'assurer que la présence de l'atome de chlore ne modifierait pas la réponse électrochimique des électrodes greffées. La Figure 2.2 présente les voltamogrammes d'une électrode de carbone activé modifié avec la 1-aminoanthraquinone (1-aminoAQ) et avec la 1-amino, 5-chloroanthraquinone (1-amino,5-ClAQ). On remarque que les deux réponses électrochimiques sont très similaires et que les potentiels des vagues d'oxydation et de réduction sont quasiment les mêmes pour les deux molécules. L'ajout d'un atome marqueur ne modifie donc pas les caractéristiques électrochimiques des électrodes greffées. La présence de deux séries de vagues redox, l'une centrée à environ -0,2 V et l'autre moins intense à un potentiel plus positif, a déjà été observée dans le cas de l'anthraquinone mais n'a à ce jour pas été élucidée de façon claire. Il ne nous est pas possible d'affirmer de façon que la diminution de l'intensité des vagues redox centrées autour 0,1 V soit due à la présence de l'atome de chlore.

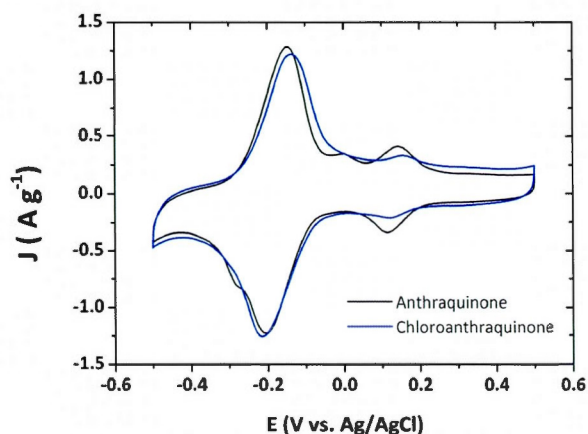


Figure 2.2 Voltamétrie cyclique dans H_2SO_4 (0,1M) à 2 mV s^{-1} d'une électrode modifiée à partir de la 1-aminoanthraquinone et de la 1-amino, 5-chloroanthraquinone.

2.1.3 Résumé de l'article

Le carbone activé Black Pearls (BP) a été chimiquement modifié avec des entités chloroanthraquinones (CIAQ) par réduction spontanée de cations diazonium formés *in-situ* à partir de la 1-amino, 5-chloroanthraquinone (1-amino,5-CIAQ). Le but de cette étude étant de déterminer la concentration en quinone dans le carbone modifié. Cette information est essentielle pour évaluer l'augmentation de capacité apportée par les molécules greffées. La présence d'un atome « marqueur » de chlore sur les groupements anthraquinone a permis l'utilisation de différentes techniques de caractérisation. La poudre de carbone modifiée a été caractérisée par analyse élémentaire et thermogravimétrique. Elle a également été utilisée pour la fabrication d'électrodes composites par ajout d'un additif conducteur (noir de carbone) et d'un polymère liant. Le taux de greffage a été estimé par électrochimie. La présence de molécules électroactives à la surface du carbone a permis de doubler la capacité totale de l'électrode. Les résultats obtenus par dosage du chlore en analyse élémentaire sont en très bon accord avec les estimations par électrochimie.

2.2 Article 1. Determination of the quinone loading of a modified carbon powder-based electrode for electrochemical capacitor

Annaïg Le Comte^{1,2}, Gregory Pognon², Thierry Brousse¹ and Daniel Bélanger²

1. Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

2. Département Chimie, Université du Québec à Montréal, CP8888, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

Paru dans *Electrochemistry* 81 (2013) 863-866

<http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.81.863>

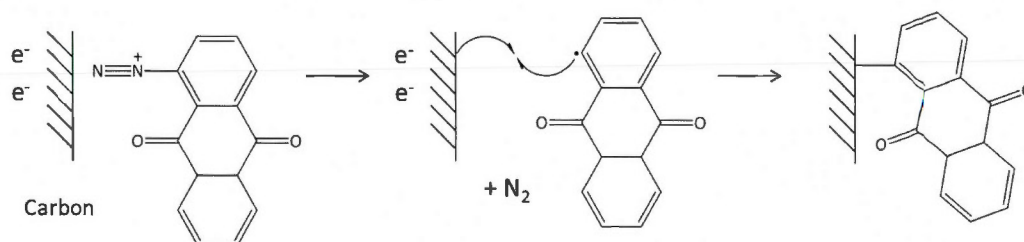
2.2.1 Abstract

Black Pearls (BP) carbon powder was chemically modified with chloroanthraquinone groups by spontaneous reduction of 1-amino, 5-chloroanthraquinone with the aim of determining the quinone content of the modified carbon. This information is essential to determine the increase of capacitance associated to the grafted quinone molecules. The capacitance of pristine carbon electrode was doubled due to the presence of the grafted electroactive molecules. The modified BP powder was characterized by thermogravimetric and elemental analyses. The modified powder was also used to fabricate composite electrodes that were characterized by electrochemistry to determine the loading of electroactive quinone

molecules. The presence of the chlorine atom on the anthraquinone moiety allows an estimation of the loading from elemental analysis, which is in relatively good agreement with the value estimated by electrochemistry

2.2.2 Introduction

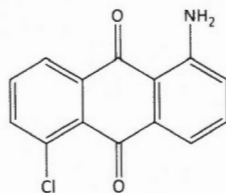
Quinone-based materials are currently attracting wide interest in the broad field of energy storage and conversion. For example, they have been used as oxygen reduction electrocatalyst,^{1, 2} as active electrode materials in lithium-ion battery³⁻⁷, polymer-air battery⁸ and electrochemical capacitors⁹⁻¹⁵. Of the quinones, anthraquinone has been the molecule of choice and, electrode materials based on anthraquinone have been prepared by electrochemical and chemical reduction of the corresponding in-situ generated diazonium derivative according to¹⁶:



Scheme 1. Chemical modification of carbon by spontaneous reduction of anthraquinone diazonium cations.

The in-situ generated aryldiazonium cations can be reduced through a concerted mechanism in which the electron transfer between the cations and the electrode and the dinitrogen loss are concomitant¹⁶. In our recent studies, the grafting of anthraquinone was performed on glassy carbon¹⁷ and porous carbon powder¹³⁻¹⁵. For electrochemical capacitors application, the resulting anthraquinone-modified carbon powders were used to prepare composite electrode by mixing with appropriate

amounts of conducting carbon and binder. The capacitance of the resulting electrode was improved by a factor of two compared to the pristine carbon electrode. However, one difficulty that arises in these studies is the issue of the accurate determination of the anthraquinone loading. The knowledge of this loading is essential to evaluate how many grafted molecules are electrochemically active in the modified electrode in order to further tune the grafting strategy to optimize this value¹¹. This loading was evaluated by cyclic voltammetry according to a procedure described in details earlier¹² and will be only briefly described below. Unfortunately, this procedure might be flawed for the two following reasons. Firstly, with this procedure one assumes that all the immobilized anthraquinone species are electrochemically accessible. This might not be always the case as previously demonstrated for nitrophenyl-modified carbon¹⁸ and although the surface coverage of an electrochemically modified Au electrode with anthraquinone groups was found to vary linearly with film thickness¹⁹. Secondly, in one of our recent study, the electrochemical behavior of anthraquinone-modified Black Pearls was investigated in electrolyte of various pHs ranging from acidic (0.1 M H₂SO₄) to alkaline (0.1 M KOH) media¹⁵. It was found that the voltammetric charge varied significantly between these two electrolytes. Thus, it is obvious that finding a method to accurately determine the actual anthraquinone content of modified carbon materials would be extremely useful. Accordingly, in this report we describe a simple approach to accurately determine the anthraquinone loading of a modified carbon powder. More specifically, the method involves the use of a chloroanthraquinone derivative (Scheme 2) and the correlation of the electrochemically determined quinone loading with the chlorine content determined by elemental analysis.



Scheme 2. Structure of 1-amino, 5-chloroanthraquinone

2.2.3 Experimental

2.2.3.1 Chemicals

Black Pearls 2000 was obtained from the Cabot Corporation, 1-amino, 5-chloroanthraquinone (97 %) was purchased from Alfa Aesar and tert-butyl nitrite (90 % solution in acetonitrile) from Aldrich. Unless otherwise stated, all reagents were obtained from Aldrich and were used without further purification.

2.2.3.2 Modification procedure and characterization

A mass of 215 mg of 1-amino, 5-chloroanthraquinone (0.1 equiv. compared to carbon) was added to 150 mL of acetonitrile. The solution was kept under stirring until complete dissolution of the quinone derivative. Then, the same quantity of tert-butyl nitrite (1 equiv. compared to the quinone) was added. The mixture was stirred for 30 min and 100 mg of activated carbon was added. Thereafter, every 30 min, another 1 equiv. of tert-butyl nitrite was added directly to the organic suspension, which was kept at ambient temperature for 4 hours. The reaction mixture was finally vacuum filtered on a nylon filtration membrane having a pore size diameter of 0.47 μm (Pall) and the carbon powder washed by successive aliquot of acetonitrile, DMF, acetone and methanol and dried under vacuum over night at 70 $^{\circ}\text{C}$. The resulting modified BP powder was heat treated in air at 225 $^{\circ}\text{C}$ during one hour to remove solvents trapped in the pores of the materials²⁰.

2.2.3.3 Fabrication of the electrodes and characterization.

The working electrode consists of a composite electrode prepared by mixing, in a small volume of ethanol, the modified activated carbons, acetylene black carbon, graphite and PTFE as binder in a 80:7.5:7.5:5 wt.% ratio until a homogenized paste-like consistency was obtained. The paste was cold rolled and a small square of approximately 0.25 cm^2 in size and 1.5 mg in weight was placed in a stainless steel grid (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector and was pressed at 0.9 MPa.

A three-electrode configuration was used in a one-compartment cell for the electrochemical characterization of the single activated carbon electrode. The counter electrode consists of a 20×60 mm piece of carbon paper (Spectracarb 2050A-6060) placed at 20 mm of the working electrode. All potentials are referred to Ag/AgCl reference electrode placed at 5 mm of the working electrode. Degassed aqueous sulfuric acid (0.1 M) was used as electrolyte. Prior to any measurement, the working electrode was dipped in the electrolyte for 15 min in order to allow the electrolyte to impregnate the electrode porosity. Cyclic voltammetry was carried out using a VMP3 multi-potentiostat (BioLogic) and the electrochemical setups were controlled with EC-Lab software. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using a TG/DTA6200 from Seiko Instruments. Samples of typically 10 mg were placed in Pt pans and heated from 25 to 900°C at $5^\circ\text{C}/\text{min}$, under flowing N_2 atmosphere. Elementary analyses were carried out by Guelph Chemical Laboratories Ltd by ion chromatography with a Dionex model 100 apparatus and a specific column for halide analysis. The sample was combusted in the presence of oxygen and high purity water was used with H_2O_2 to recover the species to analyze.

2.2.4 Results and discussion

The aim of this work is to determine the actual loading of anthraquinone (AQ) groups at the surface of a high-surface porous carbon. It has been motivated by our recent investigations for both AQ electrografted on glassy carbon and AQ-based composite electrode made from high surface area Black Pearls 2000 (BP) chemically modified with AQ groups¹³⁻¹⁵. Thus, in the present study, the chloroanthraquinone (CIAQ) loading on Black Pearls 2000 determined by cyclic voltammetry is compared with those determined by elemental and thermogravimetric analyses.

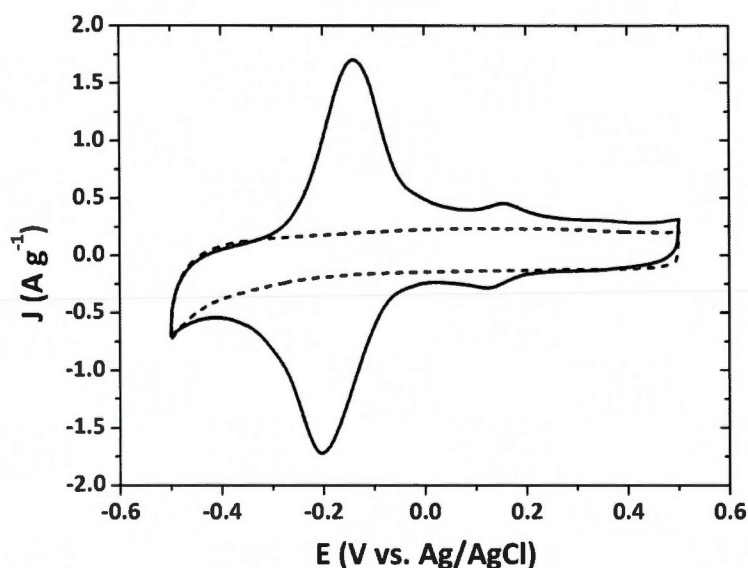


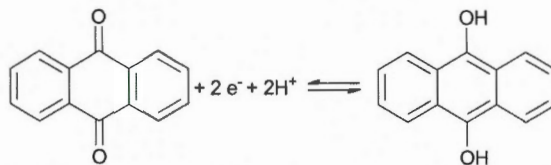
Figure 1. Cyclic voltammogram for unmodified (dashed line) and chloroanthraquinone-modified Black Pearls base composite electrode (solid line) in 0.1 M H₂SO₄ at a scan rate of 2 mV s⁻¹. The mass of active electrode materials is 6 mg cm⁻². The current density is given per gram of active material.

Figure 1 shows the cyclic voltammograms for composite electrode made with unmodified and CIAQ-modified BP recorded in aqueous 0.1 M H₂SO₄ at a scan rate

of 2 mV s^{-1} . The cyclic voltammogram for the modified carbon electrode is similar to those reported previously for AQ-modified BP porous carbon^{12, 13}. The unmodified BP electrode shows the characteristic rectangular shape expected for materials displaying capacitive properties. For the ClAQ-modified BP electrode, additional well-defined voltammetric waves are observed with an apparent redox potential of -0.17 V taken as the average between the peak potentials of the main oxidation wave at -0.14 V and the corresponding reduction wave at -0.20 V . The apparent redox potential for the ClAQ-modified BP electrode is similar to that reported previously for the non chlorinated material¹³⁻¹⁵. The additional redox waves at 0.1 V have already been observed with anthraquinone in previous studies¹³. They can be attributed to the redox processes of the molecules whose oxygen functionalities are involved in hydrogen bonding between two closely-space molecules. Those molecules are oxidized at a more positive potential because of their stabilized exchanged protons.

The cyclic voltammograms were also recorded at various scan rates and a plot of the anodic current as a function of the square root of the scan rate (not shown) is linear suggesting that the redox processes are limited by linear diffusion²¹. In the case of surface confined electroactive species, a linear plot between the peak current and the scan rate is usually observed²¹. Instead for the ClAQ-modified electrode, the diffusion limited redox process is presumably due to the relatively slow diffusion of protons in the porous structure of the modified carbon material.

The voltammetric charge corresponding to the interconversion of the quinone groups according to Scheme 3:



Scheme 3. Redox reaction for chloroanthraquinone in acidic electrolyte.

was estimated by integration of the anodic wave and subtraction of the contribution of the double layer charge of the BP carbon ¹². A voltammetric charge of 110 C/g was estimated and corresponds to a specific capacitance of 110 F/g when a potential range of 1 V was considered. From the voltammetric charge, the loading of ClAQ was determined and average value of 13.0 ± 0.9 wt. % (number of experiments = 7) was found. This loading is in the range recently reported for AQ-modified BP-based electrode, which has been shown to depend on the reaction conditions used for the chemical modification ¹². In the experimental conditions used in this work, grafting of ClAQ on BP led to an increase of the capacitance from 110 F/g (unmodified BP) to 206 F/g when a potential range of 1 V is considered (see Figure 1). As also previously showed, the double layer contribution appears to be only slightly affected by the presence of the grafted ClAQ molecules ¹². However, it is obvious that ClAQ does not present any advantages in comparison to AQ and in fact its larger molecular weight will be detrimental for application as active electrode material.

The main point to address at this stage is whether or not the electrochemically estimated loading corresponds to the total amount of ClAQ molecules grafted on the BP carbon. This concern is motivated by our recent observation of the variation of the AQ loading, which was observed when the pH of the electrolyte was varied ¹⁵. For example, in the latter report, the loading for a composite electrode determined in alkaline electrolyte was systematically found to be smaller than in acidic electrolyte by a factor close to 2. Furthermore, for glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of the corresponding diazonium cations, the surface

coverage was found to vary with the electrolyte pH. Obviously, this could become problematic if one wants to know the actual loading of electroactive molecules of an electrode material. In the present study, the ClAQ loading determined in acidic electrolyte is compared with those determined from thermogravimetric and elemental analysis.

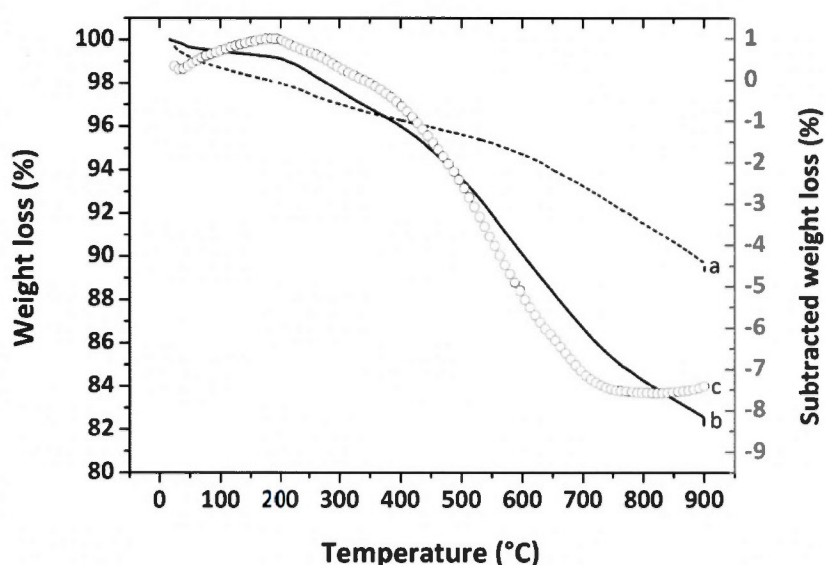


Figure 2. Thermogravimetric analysis curves for: a) unmodified and b) ClAQ-modified BP recorded under nitrogen at a heating rate of 5 °C/min. The difference between curves b and a is shown as curve c (○).

Thermogravimetric analysis of the unmodified and ClAQ-modified BP was performed under nitrogen and Figure 2 shows typical thermograms for these two materials. The unmodified carbon is characterized by a monotonous decrease up to 700°C at which temperature the mass loss becomes more abrupt. This behavior is consistent with that observed for Vulcan carbon²² albeit the total mass lost at an arbitrary selected temperature of 900 °C is slightly larger for BP carbon due to its larger surface area in comparison to Vulcan. The mass loss could be attributed to the

departure of oxygen functionalities present at the carbon powder surface or presence of a small amount oxygen in the apparatus due to a leak or in the nitrogen gas used for the experiments. The variation of mass for the modified carbon differs at temperature lower than about 375 °C and was found to be smaller following modification. This behavior is intriguing and not fully understood at the moment. Above 375 °C, a significant mass loss is observed and is attributed to the departure of the grafted species. The total mass loss reaches 15 % at 800 °C and appears to be in relatively good agreement with the value determined by electrochemistry (*vide supra*). However, since both unmodified and modified carbon materials display mass losses, it is unlikely that the 15 wt. % loss be solely related to the grafted CIAQ groups. Therefore, in order to take into account the contribution of the unmodified carbon, the thermogram of the unmodified carbon was subtracted from that of the CIAQ-modified carbon. The difference of the thermogram is also shown in Figure 2 and a total mass loss of ca. 8 wt.% can be computed. The fact that this value is smaller than that determined by electrochemistry is not surprising because we have previously demonstrated that the grafting of other organic molecules by the diazonium chemistry influenced the oxygen content of the carbon ²³. Thus, we conclude that this subtraction procedure will lead to an underestimation of the CIAQ loading.

Sample	wt. % oxygen ^a	wt. % chlorine ^a	wt. % grafted molecules		
			From wt. % oxygen	From wt. % chlorine	From cyclic voltammetry ^b
Black Pearls (BP)	0.5	-	-	-	-
BP + tert-butyl nitrite (without amine)	1.5	-	-	-	-
BP/Anthraquinone	2.3	-	17.5	-	20.0 ± 1,4
BP/Chloroanthraquinone	2.0	1.7	15.4	11.7	13.0 ± 0,9

Table 1. Elemental analysis and electrochemistry data for various carbons. ^a From elemental analysis and ^b In 0.1 M H₂SO₄ at 2 mV s⁻¹

Further experiments by elemental analysis were carried out to determine the quinone loading of the modified carbon. Table 1 reports the value of the atomic oxygen and chlorine content (in wt. %) for BP carbon that was subjected to various treatments. The unmodified BP shows an oxygen content of 0.5 wt. % which is consistent with the presence of various oxygen functionalities at the carbon surface. In this work, the nature of these oxygen functionalities was not investigated further. The CIAQ loading could be deduced from the increase of the oxygen content. Table 1 reveals an oxygen content of 2.0 wt. % for the CIAQ-modified carbon, which translates into a loading of 15.4 wt. % for the grafted molecules. If one assumes that the oxygen functionalities initially present are not affected by the grafting procedure, then the CIAQ loading decreases to 11.7 wt. %. Making such assumption seems to be inadequate considering that a treatment of BP in the same conditions used for the grafting but without the amine precursor led to a significant increase of the oxygen content (Table 1). Thus, these results demonstrate that more than one factor can influence the oxygen content of carbon powder modified by the diazonium chemistry and that relying on elemental analysis to determine the quinone loading might lead to inaccurate value. This is confirmed by an additional experiment performed with anthraquinone-modified BP, which gave a loading that does not correlate well with that found by electrochemistry (Table 1, BP/AQ entry). More importantly, in contrast to the CIAQ modified carbon, the AQ loading deduced from elemental analysis (17.5 wt. %) is smaller than the value determined by electrochemistry (20 wt. %). Thus, we can conclude that the determination of the quinone loading from the oxygen elemental analysis data would be unreliable.

Thereafter, the chlorine content determined by elemental analysis was compared with the electrochemical data and the relevant data is also included in Table 1. Chlorine elemental analysis yielded a CIAQ loading that is in relatively good agreement with those obtained from electrochemistry albeit it is slightly smaller by about 10%. The fact that the electrochemically determined loading is slightly larger

suggests that all the grafted CIAQ molecules are electroactive. On the other hand, the observed difference could be perhaps attributed to the uncertainties in both the elemental analysis measurements and mostly in those associated with the electrochemical measurements. This includes weighing of the active electrode materials and integration of the cyclic voltammogram to obtain the voltammetric charge¹².

2.2.5 Conclusion

Black Pearls carbon was chemically modified by spontaneous reduction of 1-amino, 5-chloroanthraquinone and the actual loading of anthraquinone at the carbon surface was estimated using cyclic voltammetry together with thermogravimetric and elemental analysis. By thermogravimetric analysis, a significant mass loss of 15% was observed above 375°C and attributed to the departure of the grafted anthraquinone. However, this value is probably overestimated since a monotonous decrease is observed with the unmodified carbon due to the departure of oxygen functionalities present at its surface. Elemental analysis was carried out to determine the oxygen and chlorine contents in the modified powders. One cannot obtain an accurate value of anthraquinone loading relying on the oxygen content. Nevertheless, the results deduced from the chlorine content are in good agreement with those obtained from electrochemistry and this suggests that all the grafted molecules are electrochemically active. In our experimental grafting conditions, the CIAQ surface coverage for the modified carbon material was estimated to about only 25% of that expected for a monolayer¹². Since the surface coverage of AQ molecules electrochemically grafted varies linearly with film thickness up to a surface concentration of $10 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ¹⁹, one can consider that all AQ molecules are electroactive and postulate that this is also the case for a low surface coverage such as the one estimated for the CIAQ-modified carbon. Finally, surface functionalization

enables an increase of the specific capacitance of the modified electrode by a factor of two (from 110 to 206 F g⁻¹) compared to pristine carbon electrode.

2.2.6 Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for a Discovery Grant to DB and by “Le Ministère du Développement économique, de l’Innovation et de l’Exportation” (MDEIE) from the Québec government. NanoQAM is also acknowledged.

2.2.7 References

1. J. Maruyama, N. Fukui, M. Kawaguchi, T. Hasegawa, H. Kawano, T. Fukuhara and S. Iwasaki, *Electrochemistry*, 2011, **79**, 318-321.
2. Y. Zhou, G. Zhang, J. Chen, G. e. Yuan, L. Xu, L. Liu and F. Yang, *Electrochemistry Communications*, 2012, **22**, 69-72.
3. H. Chen, M. Armand, M. Courty, M. Jiang, C. P. Grey, F. Dolhem, J.-M. Tarascon and P. Poizot, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 8984-8988.
4. A. Kassam, D. J. Brunell and J. R. Dahn, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, **14**, A22-A22.
5. Y. Liang, Z. Tao and J. Chen, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 742-742.
6. Z. Song, T. Xu, M. L. Gordin, Y.-B. Jiang, I.-T. Bae, Q. Xiao, H. Zhan, J. Liu and D. Wang, *Nano letters*, 2012, **12**, 2205-2211.
7. Z. Song, H. Zhan and Y. Zhou, *Chem. Commun.*, 2009, **28**, 448-450.
8. W. Choi, D. Harada, K. Oyaizu and H. Nishide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19839-19843.
9. Z. Algharaibeh and P. G. Pickup, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 147-149.
10. K. Kalinathan, D. P. DesRoches, X. Liu and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, 2008, **181**, 182-185.
11. E. Lebègue, T. Brousse, O. Crosnier, J. Gaubicher and C. Cougnon, *Electrochemistry Communications*, 2012, **25**, 124-127.

12. G. Pognon, T. Brousse and D. Bélanger, *Carbon*, 2011, **49**, 1340-1348.
13. G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4117-4122.
14. G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila and D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 3788-3796.
15. M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 2012, **82**, 250-256.
16. D. Bélanger and J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3995-4048.
17. S. Baranton and D. Belanger, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6961-6967.
18. P. A. Brooksby and A. J. Downard, *Journal of physical chemistry B*, 2005, **109**, 8791-8798.
19. A. Bousquet, M. Ceccato, M. Hinge, S. U. Pedersen and K. Daasbjerg, *Langmuir* 2012, **28**, 1267-1275.
20. A. Le Comte, T. Brousse and D. Bélanger, *Work in progress*, 2013.
21. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York NY, 1980.
22. A. Grondein and D. Bélanger, *Carbon*, 2012, **50**, 4335-4342.
23. M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, 2008, **24**, 1910-1917.

2.3 Résultats complémentaires

Quelques caractérisations complémentaires ont été réalisées après la parution de cet article permettant de confirmer les résultats présentés.

Des mesures par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse ont été effectuées sur les poudres modifiées avec la 1-amino,5-ClAQ sous atmosphère inerte (argon). La spectrométrie de masse a permis de suivre la libération de chlore ($m/z = 35$) pendant le cycle de température. Les courbes sont présentées à la Figure 2.3. Un dégagement de chlore est observé entre 350 et 800 °C. Ceci confirme bien le départ des molécules greffées de la surface du carbone dans cette gamme de température. Les films greffés présentent une très bonne stabilité thermique jusqu'à 350°C.

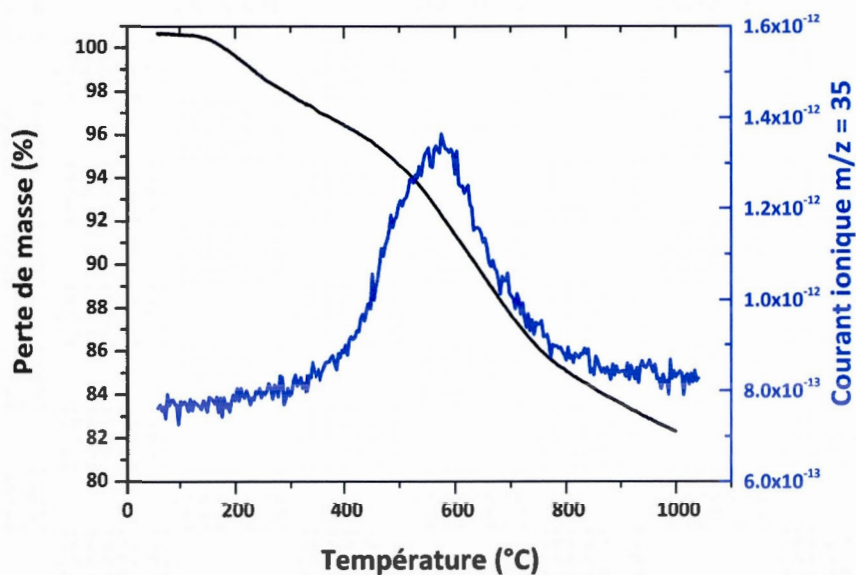


Figure 2.3 Analyse thermogravimétrique sous argon à une vitesse de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ d'une poudre de carbone Black Pearls greffé avec la 1-amino,5-chloroanthraquinone et évolution par spectrométrie de masse du rapport $m/z = 35$ pendant le traitement thermique.

La Figure 2.4 présente les spectres XPS de survol obtenus pour un carbone Black Pearls non modifié ou greffé avec la CIAQ. Dans le cas du carbone brut, du carbone et de l'oxygène sont identifiables sur le spectre. Après greffage de la CIAQ, deux éléments supplémentaires sont détectés : de l'azote et du chlore, ce qui est tout à fait en accord avec les résultats attendus dans le cas d'un greffage d'entités CIAQ par réduction de cations diazonium.

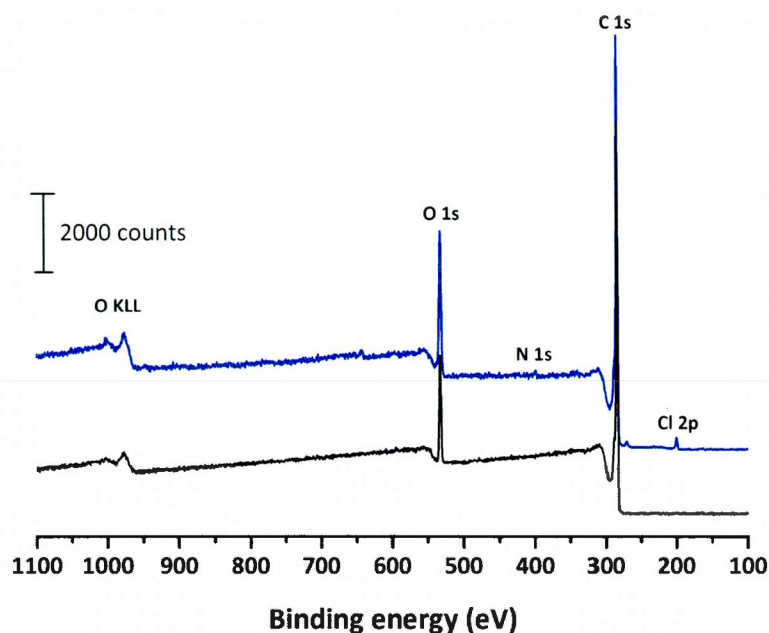


Figure 2.4 Spectres XPS de survol pour un carbone Black Pearls non modifié (noir) et greffé avec la CIAQ (bleu).

La Figure 2.5 présente les spectres de cœur C 1s et O 1s pour les deux échantillons. Le spectre C 1s du carbone non modifié est tout à fait typique d'un carbone oxydé en surface ¹⁴¹ (cf. Figure 2.5a). Les composantes à 284.5, 285.4, 286.1, 287.1 et 298.4 eV correspondent respectivement à des carbones hybridés sp², à

des atomes de carbone liés à des carbones oxydés, appelés β -carbone¹⁶¹ et à des groupements $-\text{COH}$, $-\text{C}=\text{O}$ et $-\text{COOH}$ ¹⁶². Après greffage de la CIAQ, une nouvelle composante apparaît à 287.4 eV et pourrait correspondre à des groupements quinones¹⁶³⁻¹⁶⁵ ou à des liaisons $\text{C}-\text{Cl}$ ^{166,167} (cf. Figure 2.5b).

Encore une fois le spectre de cœur O 1s du carbone non modifié est tout à fait classique et ses deux composantes à 532.6 et 534.0 eV sont attribuées à des groupements $-\text{C}=\text{O}$ ^{141,168,169} et $-\text{C}-\text{O}$ ^{141,163,170,171} respectivement (cf. Figure 2.5c). A nouveau après greffage, une 3^{ème} composante est ajoutée à 531.8 eV et correspond à la présence de fonctions quinones à la surface de la poudre greffée^{143,172}. Finalement la dernière composante à 529.6 eV est associée à des pollutions de surface.

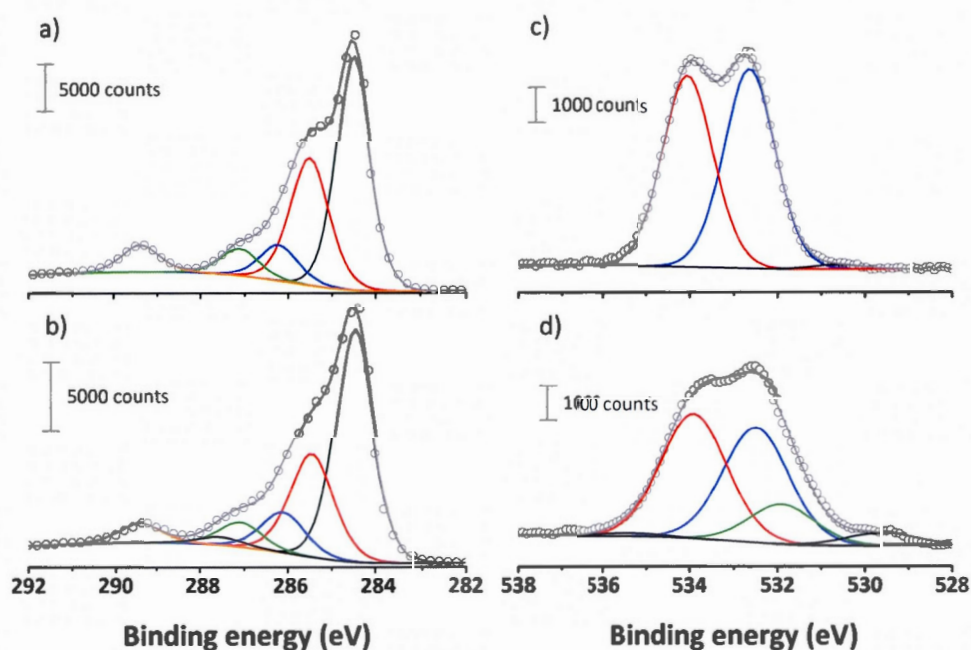


Figure 2.5 Spectres de cœur C 1s pour a) un carbone Black Pearls non modifié et b) greffé avec la CIAQ et spectres de cœur O 1s pour c) un carbone Black Pearls non modifié et d) greffé avec la CIAQ.

Les résultats les plus intéressants sont présentés à la Figure 2.6 sur laquelle on peut voir les spectres de cœur N 1s et Cl 2p pour les deux poudres. Dans le cas du carbone non modifié aucune présence d'azote n'est détectée en surface de l'échantillon (cf. Figure 2.6a). En revanche pour l'échantillon greffé on constate l'apparition d'un pic centré à 399.5 eV (cf. Figure 2.6b). La présence d'un signal en XPS sur le spectre de cœur N 1s à environ 400 eV, et ceci même lorsque le groupement aryle greffé ne contient pas d'azote⁹⁰, est due à la formation de liaisons de type azo (-N=N-) pendant la réaction de greffage. La formation de ce type de liaison est très caractéristique d'un greffage par réduction de sels de diazonium et est très souvent utilisée comme preuve indirecte de l'efficacité du greffage¹⁴⁶. Nous avons proposé de décomposer le pic N 1s de l'échantillon greffé à l'aide de trois composantes centrées à 399.1, 399.9 et 400.8 eV. La 1^{ère} pourrait correspondre à des groupements amine qui n'auraient pas réagi avec le tert-butyl nitrite pour former les cations diazonium^{113,173-175}. La 2^{ème} est attribuée aux liaisons azo^{128,141,146}. Finalement la 3^{ème} pourrait être expliquée par la formation de liaisons amide due au couplage peptidique entre les fonctions amines des molécules de 1-amino,5-ClAQ et des fonctions acide carboxylique à la surface du carbone^{162,168,176,177}. Il faut néanmoins noter qu'un agent de couplage est habituellement nécessaire pour cette dernière réaction¹⁶².

La présence de chlore dans l'échantillon non greffé est très certainement due à des pollutions pendant les étapes de synthèse ou de nettoyage des poudres. Dans le cas de l'échantillon greffé, on peut observer un pic Cl 2p beaucoup plus intense. La position des deux composantes Cl 2p_{3/2} et Cl 2p_{1/2} centrées à 200.4 et 202.0 eV respectivement indiquent que les atomes de chlore sont liés de façon covalente à des carbones hybridés sp²¹⁷⁸.

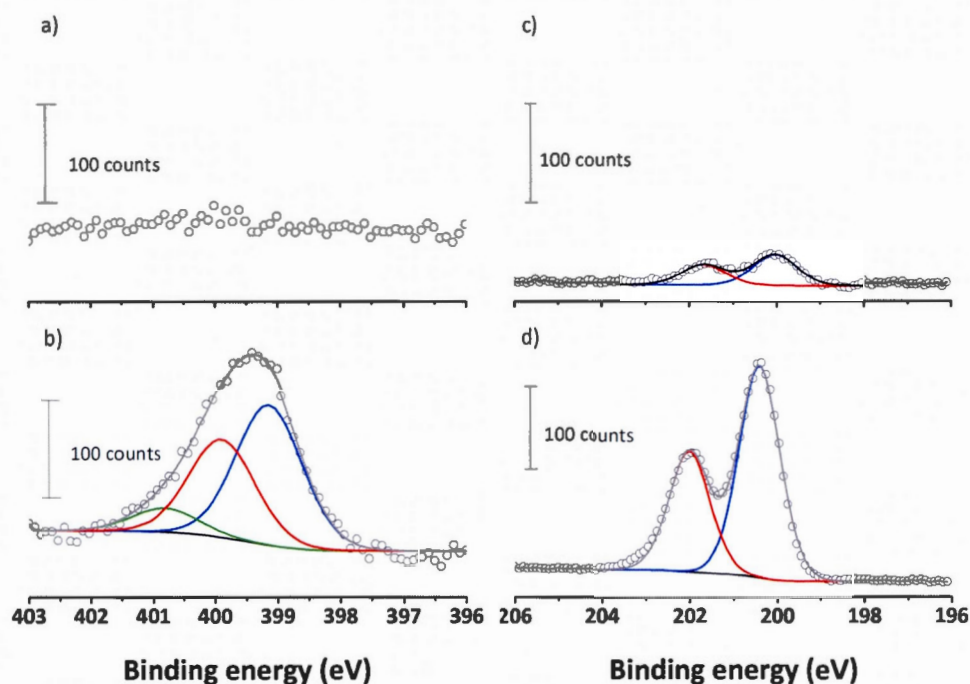


Figure 2.6 Spectres de cœur N 1s pour a) un carbone Black Pearls non modifié et b) greffé avec la CIAQ et spectres de cœur Cl 2p pour c) un carbone Black Pearls non modifié et d) greffé avec la CIAQ et spectres

Les différents spectres de cœur présentés ici permettent donc de confirmer la présence de fonctions quinones et de chlore à la surface de l'échantillon greffé. La formation de liaisons azo pendant le greffage est une preuve expérimentale qui permet de confirmer l'efficacité de la réaction.

La concentration de surface Γ_{surface} exprimée en mol cm^{-2} est estimée d'après la procédure expliquée précédemment (cf. 2.1.1) en multipliant le rapport R/C par la densité d'atomes de carbone dans un plan basal ($7.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$). Si l'on soustrait la quantité due aux pollutions de surface on obtient finalement une concentration surfacique de CIAQ greffées de $5.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$. Cette valeur est plus faible que

la valeur théorique calculée dans le cas d'une monocouche parfaite où les molécules seraient orientées parallèlement au substrat ($1.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$). Une sous-estimation de Γ_{surface} d'après des données XPS a déjà été constatée par Baranton et Bélanger¹¹³. En effet le calcul s'appuie sur le ratio entre l'intensité du pic caractéristique (ici le pic de chlore) et l'intensité du pic du carbone. Cela implique qu'une seule monocouche de molécules greffées est considérée. Or en XPS, la profondeur de pénétration du faisceau dans l'échantillon (de l'ordre de 3 nm) est supérieure à l'épaisseur d'une monocouche (de l'ordre de 0.6 nm¹⁴⁷). Il en découle une sous-estimation de la concentration surfacique d'après les données XPS¹¹³.

	% at. C	% at. O	% at. N	% at. Cl	R/C	Γ_{surface} (mol cm^{-2})
Carbone non modifié	87.6	12.3	-	0.05	5.7×10^{-4}	4.1×10^{-12}
Carbone greffé avec CIAQ	88.5	10.3	0.42	0.72	8.1×10^{-3}	5.9×10^{-11}

Tableau 2.1 Concentrations surfaciques déterminées par XPS pour un carbone Black Pearls non modifié ou greffé avec la CIAQ.

2.4 Conclusions du chapitre

L'utilisation de la voltamétrie cyclique pour évaluer le taux de greffage d'un carbone activé par des molécules organiques nécessite de faire l'approximation que toutes les molécules greffées sont actives et accessibles électrochimiquement.

Pour vérifier cette hypothèse, le greffage spontané de groupements CIAQ sur carbone activé a été réalisé avec succès. La stabilité thermique des films greffés jusqu'à des températures de l'ordre de 350°C confirme la formation de liaisons fortes entre les molécules et le substrat. La présence d'un atome « marqueur » sur les groupements anthraquinone n'a pas modifié la réponse électrochimique des

électrodes. De plus elle a permis l'utilisation de différentes techniques de caractérisation qui auraient été inappropriées dans le cas d'une quinone composée uniquement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. La présence de chlore en surface du carbone a été détectée par analyse élémentaire, par XPS et par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse. Les concentrations surfaciques estimées à partir de ces différentes techniques dans nos conditions expérimentales sont présentées dans le tableau suivant :

	$\Gamma_{\text{surface}} (\text{mol cm}^{-2})$
Voltamétrie cyclique^a	1.0×10^{-10}
Analyse élémentaire^a	9.4×10^{-11}
Analyse thermogravimétrique^a	1.2×10^{-10}
XPS	5.5×10^{-11}

Tableau 2.2 Estimations des concentrations surfaciques de ClAQ greffée sur carbone Black Pearls estimées par intégration des voltamogrammes cycliques, par analyse élémentaire, par analyse thermogravimétrique et par XPS. ^a : les valeurs ont été calculées en considérant une surface développée du carbone greffé égale à $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La valeur obtenue par XPS est plus faible du fait d'approximations physiques (profondeur de pénétration du rayonnement) dans les calculs ¹¹³. Les concentrations surfaciques estimées à partir des trois autres techniques sont en bon accord. Elles sont inférieures à la valeur théorique dans le cas de molécules orientées parallèlement au substrat ($1.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) mais sont tout à fait cohérentes avec des résultats précédemment publiés au laboratoire ¹³³. En pratique un taux de recouvrement de 100 % ne pourrait être obtenu du fait de la microporosité complexe du carbone.

Ces résultats permettent donc de confirmer notre hypothèse de départ à savoir que toutes les molécules d'anthraquinone greffées sont électrochimiquement actives. L'étape suivante va maintenant consister à évaluer la stabilité en cyclage de ces électrodes greffées en milieu basique pour évisager leur utilisation dans des supercondensateurs hybrides carbone greffé/ Ni(OH)_2 . Cette étude va être le sujet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

NOUVELLES STRATEGIES DE GREFFAGE PAR REDUCTION DES SELS DE DIAZONIUM

3.1 Introduction

Dans les supercondensateurs « classiques » constitués de deux électrodes de carbone, le stockage capacitif des charges sans modification du matériau d'électrode permet d'atteindre d'excellentes cyclabilités supérieures à 10^6 cycles. Notre stratégie pour augmenter l'énergie spécifique des électrodes capacitives consiste à greffer des molécules organiques électroactives à la surface du carbone pour apporter une contribution faradique à la capacité totale de l'électrode. Ceci étant dit, les processus de stockage faradique s'appuient sur des réactions redox qui vont généralement limiter la durée de vie des systèmes.

Dès le début ce de projet de thèse, il a donc été primordial d'évaluer la cyclabilité de nos électrodes greffées. Des études préliminaires avaient déjà été menées au laboratoire sur la stabilité des électrodes greffées avec de l'anthraquinone (AQ) en électrolyte acide (H_2SO_4)¹⁰⁶. Leur cyclabilité a été évaluée pour différents régimes (2 A g^{-1} et 10 A g^{-1}) et sur 10 000 cycles de charge/décharge. Une perte de capacité localisée sur les 2000 premiers cycles, a été attribuée au départ de molécules d'AQ immobilisées de façon non-covalente à la surface du substrat. Néanmoins, les électrodes présentaient une excellente rétention de capacité sur l'ensemble des 10 000 cycles supérieure à 80 %.

L'objectif final de ce projet demeure le développement d'un dispositif hybride combinant une électrode négative de carbone modifiée par une molécule électroactive (ex. quinone) et une électrode positive de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Nous avons donc étudié le comportement d'une électrode de carbone Black Pearls modifiée avec la 1-aminoanthraquinone (1-aminoAQ) en cyclage en milieu alcalin.

La Figure 3.1 présente des voltamogrammes successifs enregistrés tous les 200 cycles pendant 1000 cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} dans $\text{KOH } 1\text{M}$. On observe une diminution rapide de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction de l'anthraquinone s'accompagnant fatalement d'une perte irréversible de la contribution faradique (présenté en inséré). L'essentiel de cette perte a lieu pendant les 200 premiers cycles. A contrario, la zone purement capacitive (entre 0 et $-0,3 \text{ V}$ vs. Hg/HgO) n'est pas affectée.

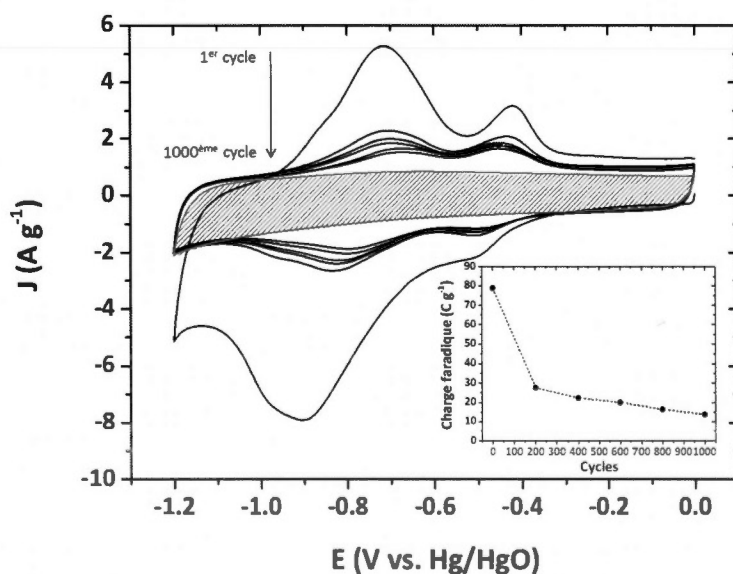


Figure 3.1 Voltamogrammes cycliques d'une électrode de carbone Black Pearls modifiée avec la 1-aminoanthraquinone (1-aminoAQ) enregistrés tous les 200 cycles pendant 1000 cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} . En inséré : évolution de la charge faradique (C g^{-1}) en cours de cyclage.

Des nettoyages des poudres greffées dans une solution de KOH n'ont pas eu d'effet notable sur les résultats. Le phénomène qui entraîne cette perte du signal faradique est donc d'origine électrochimique. Dans les voltamogrammes, le balayage en potentiel commence par la réduction (de 0 à -1 V vs. Hg/HgO) et se poursuit avec l'oxydation (de -1 à 0 V vs. Hg/HgO). Sur le voltamogramme correspondant au premier cycle on constate que le courant maximal de réduction (environ égal à 8 mA) est supérieur au courant maximal d'oxydation (environ 5 mA). Une partie des molécules qui a été réduite à -0,9 V vs. Hg/HgO n'a donc ensuite pas été oxydée. La réaction d'oxydo-réduction de l'anthraquinone en milieu alcalin a son importance :

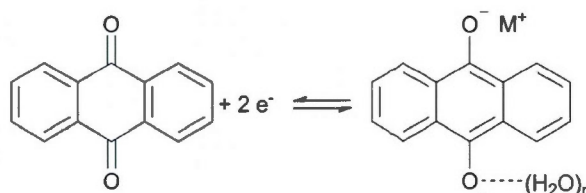


Schéma 3.1 Réaction d'oxydo-réduction de l'anthraquinone en milieu alcalin où les charges dianioniques sont compensées par des liaisons hydrogène ou par des cations de l'électrolyte (e.g. K^+ ou Na^+)

L'hypothèse que nous proposons avait préalablement été envisagée par Smith et Pickup¹⁵⁷. Une partie des molécules ne serait pas greffée de façon covalente mais uniquement adsorbée en surface du carbone. La réduction de l'anthraquinone à -0.9 V vs. Hg/HgO entraîne la formation d'une espèce dianionique qui est soluble dans l'électrolyte (cf. Schéma 3.1). Lorsque cette espèce n'est pas attachée de façon covalente au substrat, elle est désorbée dans l'électrolyte.

Certaines équipes de recherche se tournent plutôt vers des stratégies d'adsorption des molécules électroactives sur des substrats carbonés via des liaisons faibles^{179,180}. Dépendamment de la molécule et de l'électrolyte choisi, cette approche peut donner de bons résultats en termes de capacité des électrodes. Toutefois, au vu des résultats obtenus en milieu basique, il semble essentiel de former une liaison

covalente entre la molécule et le carbone de façon à maintenir une bonne cyclabilité des électrodes. Il nous a donc fallu mettre en place de nouvelles stratégies pour favoriser le greffage covalent au détriment de l'adsorption des quinones.

3.1.1 Différentes approches envisagées

3.1.1.1 Influence de la position de la fonction amine

Une 1^{ère} étude a été réalisée sur le greffage spontané de la 1-aminoanthraquinone (1-aminoAQ) et de la 2-aminoanthraquinone (2-aminoAQ) pour déterminer l'influence de la position du groupement amine sur la molécule. En effet, des phénomènes d'encombrement stérique ou la proximité des fonctions amine et cétone dans le cas de la 1-aminoAQ pourraient avoir un impact sur la l'efficacité de la réaction de greffage et sur la stabilité des électrodes modifiées.

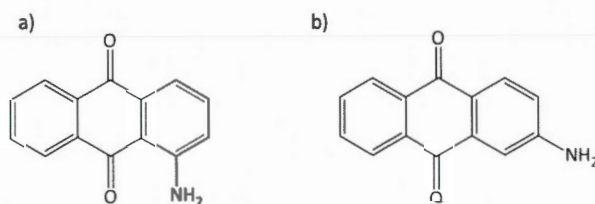


Schéma 3.2 Structure de a) la 1-aminoAQ et b) la 2-aminoAQ

Kullapere *et al.* ont montré que dans le cas d'un greffage électrochimique sur carbone vitreux, la position de la fonction amine n'a pas d'influence sur la réponse électrochimique des films greffés ou sur la quantité de molécules immobilisées à la surface de l'électrode ¹⁵¹. Toutefois dans le cas d'un greffage spontané les conclusions sont différentes. Weissmann *et al.* ont observé des disparités dans le comportement électrochimique d'un carbone Black Pearls modifié par les deux molécules notamment en termes de forme des voltamogrammes et de quantité de

molécules greffées⁸⁰. Cependant la stabilité des électrodes en cyclage n'avait pas été examinée dans leur article.

Nous avons donc mené une étude comparative sur la cyclabilité d'électrodes de Black Pearls greffées avec la 1-aminoAQ et la 2-aminoAQ en milieu basique. Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées dans les deux cas : la réaction de greffage a lieu en milieu organique (acétonitrile), la quantité de précurseur amine est égale à 0,1 équivalent de la quantité de carbone et l'agent de diazotation (tert-butyl nitrite) est ajouté en excès (0,3 équivalent par rapport à la quantité d'amine). Le taux de greffage a été évalué à partir de l'intégration des voltamogrammes cycliques dans H_2SO_4 (0,1 M). En moyenne les valeurs obtenues sont égales à $11,2 \pm 0,9$ et $16,5 \pm 1,5$ % wt. pour la 1-aminoAQ et la 2-aminoAQ respectivement. Le comportement des électrodes au cours de cyclage en milieu alcalin est présenté à la Figure 3.2.

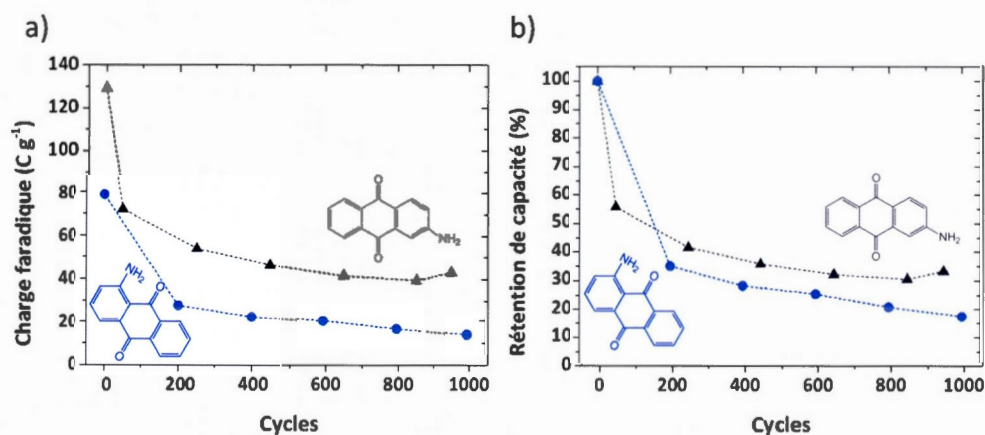


Figure 3.2 Comportement d'une électrode modifiée avec la 1-aminoAQ (bleu) ou avec la 2-aminoAQ (noir) pendant des cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} dans KOH 1M. a) Evolution de la charge faradique (C g^{-1}) en cours de cyclage et b) Rétention de capacité (%) calculée à partir du 1^{er} cycle en cours de cyclage.

La capacité de double couche du carbone est restée constante et égale à une valeur d'environ 80 F g^{-1} pendant tout le cyclage. Nous nous sommes focalisés ici sur

l'évolution de la charge faradique apportée par les molécules greffées (cf. Figure 3.2a). Après 1000 cycles, les charges faradiques associées aux groupements 1-aminoAQ et 2-aminoAQ sont respectivement égales à 14 et 43 C g⁻¹. La rétention de capacité faradique par rapport à la capacité initiale est présentée à la Figure 3.2b. Encore une fois de meilleurs résultats sont obtenus avec la 2-aminoAQ avec une rétention de capacité après 1000 cycles de 33% contre 17% pour la 1-aminoAQ.

La position de la fonction amine, et donc *a fortiori* la position du point d'ancrage de la molécule sur le substrat, joue donc un rôle important sur l'organisation des molécules et sur la stabilité des films greffés. Malgré tout, les performances de ces électrodes demeurent relativement médiocres. D'autres stratégies ont donc dues être envisagées.

3.1.1.2 Fonctionnalisation à partir d'une diamine

Des greffages à partir de la 1,5-diaminoanthraquinone (1,5-diaminoAQ) ont été réalisés tout d'abord en effectuant la diazotation des deux fonctions amine en une seule fois puis en s'inspirant de travaux de Martin *et al.* sur la formation de ponts moléculaires entre des particules de carbone et de silicium⁹⁹. Dans leur publication, Martin *et al.* procèdent en deux étapes pour relier des plaques de graphite avec des particules de silicium à partir de la *p*-phénylènediamine (cf. Figure 3.3). La diazotation de la 1^{ère} fonction amine a lieu en milieu acide et va permettre le greffage covalent de la molécule au substrat de graphite (step 1). Une fois la molécule greffée sur le graphite, la formation du pont moléculaire entre le graphite et le silicium est rendue possible via la diazotation de la 2^{nde} fonction (step 2).

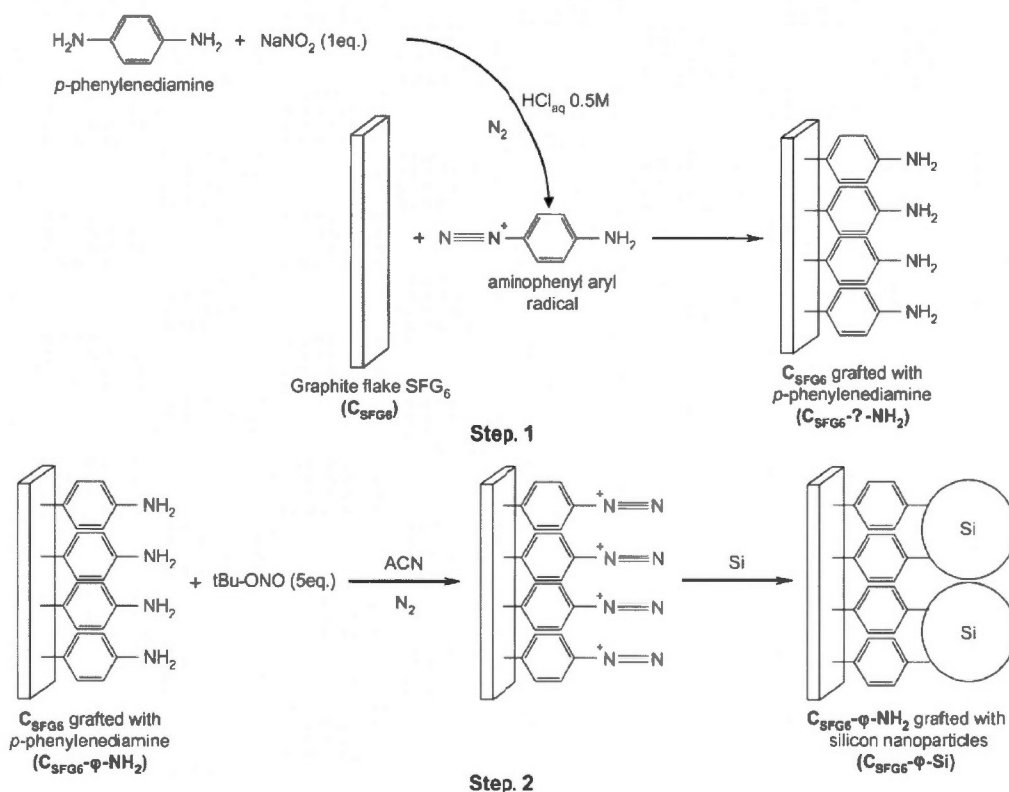
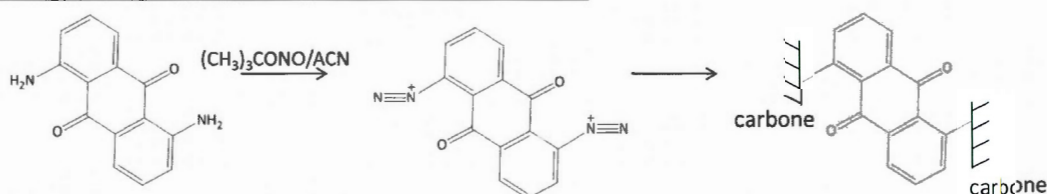


Figure 3.3 Stratégie de greffage proposée par Martin *et al.* pour la formation de ponts moléculaires entre des particules de silicium et des plaques de graphite. D'après ⁹⁹.

La Figure 3.4 récapitule les différentes voies testées pour le greffage de la 1,5-diaminoAQ. La 1^{ère} option a donc simplement consisté à réaliser la diazotation des deux fonctions amines en même temps en utilisant un excès de tert-butyl nitrite. Une approche de greffage en deux étapes a ensuite été expérimentée. Après dissolution complète de la 1,5-diaminoAQ dans l'acétonitrile, la poudre de carbone est ajoutée dans la solution. Un seul équivalent de tert-butyl nitrite est injecté dans le mélange de façon à ne réaliser la diazotation que d'une seule fonction. Après un temps de réaction de 4 heures, le mélange est filtré pour récupérer la poudre de carbone modifié qui est de nouveau solubilisée en présence d'un agent diazotant pour effectuer la diazotation de la 2^{nde} fonction. Cette 2^{nde} étape peut être accomplie en

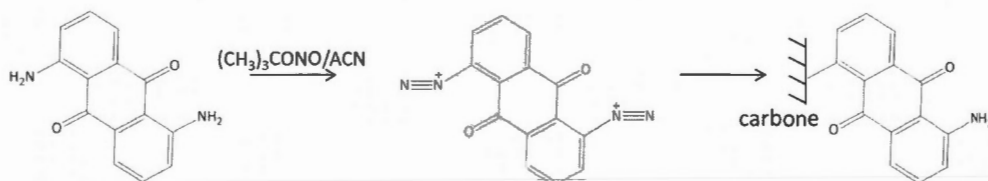
milieu organique (avec du tert-butyl nitrite) ou en milieu aqueux (avec NaNO_2). La 1,5-diaminoAQ n'étant pas soluble en milieu aqueux, la 2nde diazotation en milieu H_2SO_4 permet d'éviter un relargage des molécules dans la solution. L'évolution de la capacité en cyclage de ces différentes électrodes est présentée à la Figure 3.5.

Diazotation des deux fonctions simultanément



Diazotation successive de chacune des deux fonctions

→ Diazotation de la 1^{ère} fonction



→ Diazotation de la 2nde fonction

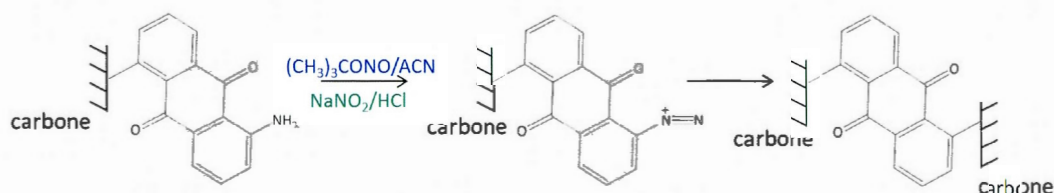


Figure 3.4 Description schématique des différentes stratégies de greffage envisagées

Le comportement en cyclage demeure similaire à celui d'une électrode modifiée classiquement par une 1-aminoAQ ou une 2-aminoAQ (cf. Figure 3.2). A nouveau, une perte irréversible de la capacité faradique est observée et est principalement localisée lors des 200 1^{ers} cycles. La méthode de diazotation successive en milieu organique puis aqueux a néanmoins donné les meilleurs résultats

avec une capacité finale après 1000 cycles de 28 F g^{-1} et une rétention de capacité totale de 31 %.

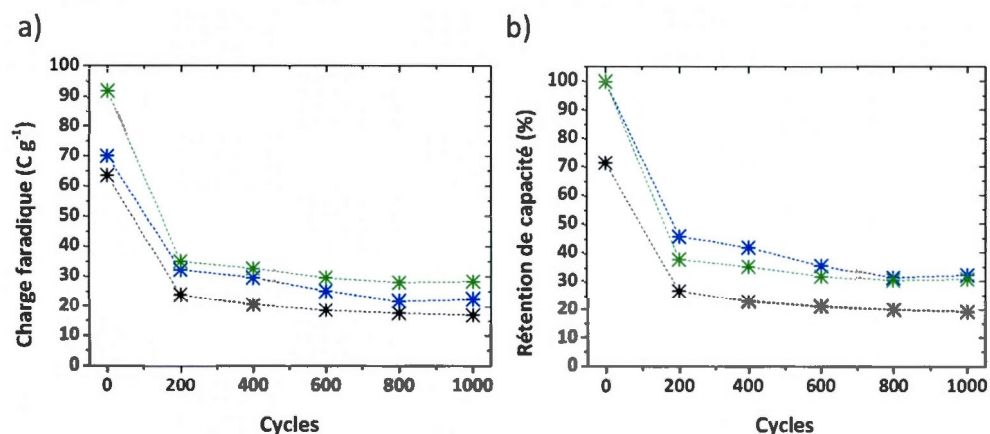


Figure 3.5 Comportement d'une électrode modifiée avec la 1,5-diaminoAQ par diazotation simultanée des deux fonctions amine (noir), par diazotation successive en milieu organique (bleu) par diazotation successive en milieu organique puis en milieu aqueux (vert) pendant des cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} dans KOH IM. a) Evolution de la charge faradique (C g^{-1}) et b) Rétention de capacité (%) calculée à partir du 1^{er} cycle.

3.1.2 Présentation de la stratégie mise en place

Au vu des résultats obtenus pour le greffage de la 1,5-diaminoAQ, l'idée est apparue de développer une stratégie de greffage permettant une diazotation locale, à proximité directe de la surface du substrat, pour favoriser la formation de la liaison covalente. Puisqu'elle est composée de 3 cycles aromatiques, l'anthraquinone être adsorbée très efficacement sur une surface de carbone via des interactions faibles de type π - π . Des techniques d'imprégnation de carbone poreux^{83,181} ou de nanotubes de carbone^{84,85} par adsorption de quinones en phase liquide ont déjà été rapportées de nombreuses fois dans la littérature.

Notre nouvelle approche de greffage se base donc sur une étape de pré-imprégnation du carbone activé. Les molécules d'aminanthraquinone sont préalablement adsorbées à la surface du Black Pearls pour que la réaction de formation du cation diazonium correspondant ait lieu le plus près possible de la surface de l'électrode. Ce type de stratégie de greffage sur carbone activé n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée dans la littérature jusqu'à présent.

3.1.3 Résumé de l'article

Le carbone activé Black Pearls, présentant une surface spécifique élevée, a été modifié en surface par greffage de molécules d'anthraquinone. Dans un 1^{er} temps les molécules de 2-aminanthraquinone ont été adsorbées à la surface du carbone poreux. La poudre adsorbée a ensuite été utilisée pour fabriquer des films composites en la mélangeant avec un additif conducteur (noir de carbone) et un polymère liant. Finalement, l'étape greffage à proprement parlé a été initiée électrochimiquement en imposant un potentiel à l'électrode ou spontanément en plongeant simplement le film composite dans une solution de H_2SO_4 . Les méthodes de greffage spontané par réduction de cations diazonium nécessitent des étapes de filtration et de lavage dans différents solvants organiques de façon à retirer de la surface les espèces adsorbées n'ayant pas réagies. Globalement, cette nouvelle approche requiert moins de solvant et permet de s'affranchir de ces étapes de nettoyage. Les électrodes modifiées ont été cyclées en milieu alcalin dans KOH 1M. Cette nouvelle méthode de greffage ne modifie pas la capacité des électrodes et permet une nette amélioration de leur stabilité en cyclage en diminuant la quantité d'espèces liées à la surface de façon non-covalente qui sont désorbées pendant les cycles de charge/décharge.

3.2 Article 2. Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media

Annaïg Le Comte^{a,b,c}, Thierry Brousse^{b,c} and Daniel Bélanger^a

a. Département Chimie, Université du Québec à Montréal, CP8888, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

b. Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

c. Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

Paru dans *Electrochimica Acta* 137 (2014) 447-453

<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.155>

3.2.1 Abstract

Black Pearls, a high surface carbon black, was modified by surface grafting of anthraquinone molecules. Firstly, the modification involved the adsorption of 2-aminoanthraquinone on the porous carbon powder. Secondly, the resulting powder was used to form a composite film electrode by mixing with a carbon additive and a binder. Thirdly, grafting of anthraquinone molecules was either electrochemically induced or left to occur spontaneously in aqueous acidic media. Overall, this procedure requires a much smaller volume of solvents and is simpler than the

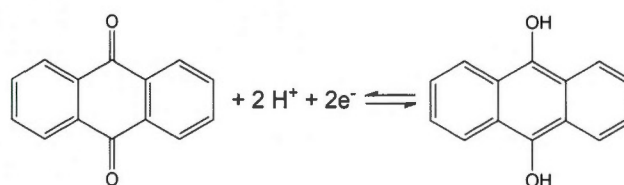
traditional method, which involves numerous washing steps with several organic solvents to remove unreacted species. The resulting anthraquinone modified electrodes, when tested in aqueous 1M KOH, delivered a comparable specific capacitance and found to be more stable upon charge/discharge cycling than electrodes prepared by the traditional method. Our new electrochemical method allowed to improve the grafting efficiency and to decrease the amount of non-covalently adsorbed anthraquinone molecules, which are desorbed upon cycling.

Keywords: grafting; diazonium; anthraquinone; supercapacitors; alkaline electrolyte

3.2.2 Introduction

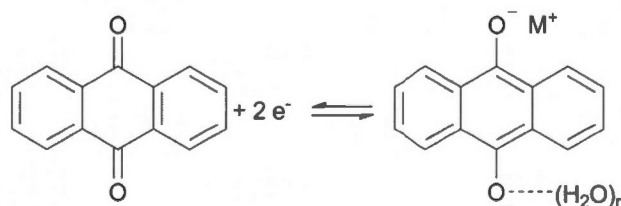
Quinones are molecules that play an important role in biological systems, in chemical synthesis, as drugs and in electrochemical systems ¹⁻⁴. Applications in the latter systems obviously stem from their rich redox chemistry, which has been studied in great details as a function of pH ^{2, 3, 5}. These studies are extremely relevant for electrochemical applications that require working in the whole range of pH including very acidic and alkaline electrolytes ⁵. Accordingly, quinones have been used for the development of sensors ^{6, 7}, oxygen reduction catalyst ⁸, electrochemical production of H₂O₂ ⁹⁻¹⁵, polymer-air battery ¹⁶ and electrochemical capacitors ¹⁷⁻²⁴. For these electrochemical systems, several methods have been investigated for the modification of surfaces with quinones. These methods include impregnation in a porous material ¹⁸, grafting to polymer backbone ¹⁶, electrodeposition ²⁵ and spontaneous modification ²² by reduction of diazonium ions. Furthermore, various supports such as glassy carbon electrode ²⁶, carbon fabrics ^{19, 27, 28}, highly oriented pyrolytic graphite ^{13, 29} and porous carbons ^{20, 22-24} were used for the immobilization of quinone molecules.

In electrochemical capacitors, quinone-modified carbons have demonstrated promising electrochemical properties for use as active electrode material ^{17, 19-24, 27, 28}. Modification of the carbon materials with quinone have led to a significant increase of the specific capacitance of the carbon due to the contribution of the redox reaction of the immobilized quinone molecules which involves typically one electron per carbonyl unit as illustrated in Scheme 1 for anthraquinone (AQ) in acidic electrolyte.



Scheme 1. Redox reaction of anthraquinone in acidic media

So far the electrolyte of choice for electrochemical capacitor applications of quinone-modified carbon electrodes has been an aqueous H_2SO_4 solution ^{17, 19, 20, 22-24}. For example, anthraquinone-modified carbon electrodes display a relatively good stability in acidic media ^{22, 23}. On the other hand, the number of studies describing the use of alkaline electrolyte in energy conversion systems is more limited ^{5, 16}. The redox reaction of AQ in alkaline electrolyte is illustrated in Scheme 2 and involves the transfer of two electrons and the charge compensation being done by water molecules or cationic species (M^+)³ (Scheme 2).



Scheme 2. Redox reaction of anthraquinone in alkaline media where the charges of the dianionic reduced form is compensated by hydrogen bonds and/or alkaline cations (eg. K^+ or Na^+)

Here, we report a new procedure for the chemical grafting of anthraquinone molecules at the surface of Black Pearls (BP) powder and the electrochemical behavior of anthraquinone-modified Black Pearls carbon electrode in alkaline electrolyte with an emphasis on its stability upon cycling. The motivation of this work stems from the possible use of a quinone-modified carbon electrode as negative electrode in hybrid electrochemical capacitor based on alkaline electrolyte with nickel oxide positive electrode ^{30, 31}. Our initial results in this work indicated a continuous decrease of the intensity of the redox waves associated to the anthraquinone molecules upon potential cycling. Thereafter, UV-visible spectroscopy was used to investigate the degradation mechanism. Subsequently, approaches to develop more stable electrodes were investigated. More importantly, a simpler and “greener” synthesis method for modification of carbon is proposed in this work. Indeed, the modification of activated carbon powder by reduction of in-situ generated diazonium ions requires several filtration steps using significant volume of organic solvents in order to remove unreacted molecules and loosely adsorbed species. This novel modification method requires much smaller volumes of solvents compared to the commonly used method in our laboratory ²². It involves the formation of a carbon composite electrode, which has been previously loaded with the anthraquinone precursor, prior to the spontaneous or electrochemical functionalization step.

3.2.3 Experimental

3.2.3.1 Reagents

Black Pearls 2000 was obtained from the Cabot Corporation, 2-aminoanthraquinone (2-aminoAQ) (97 %) and tert-butyl nitrite (90 % solution in acetonitrile) were purchased from Aldrich. Unless otherwise stated, all reagents were obtained from Aldrich and were used without further purification.

3.2.3.2 Carbon modification

- Classical procedure^{32, 33}

A mass of 2-aminoAQ (186 mg, 0.1 equivalent compared to carbon) was added to 150 mL of acetonitrile. The solution was kept under stirring until complete dissolution of the quinone derivative. Then, one equivalent (with respect to the quinone) of tert-butyl nitrite was added. The mixture was stirred for 30 min and 100 mg of activated carbon was added. Thereafter, every 30 min, another 1 equivalent of tert-butyl nitrite was added directly to the organic suspension, which was kept at ambient temperature for 4 h. The reaction mixture was finally vacuum filtered on a Nylon filtration membrane having a pore size diameter of 0.47 μm (Pall) and the carbon powder washed by successive aliquots of acetonitrile, DMF, acetone and methanol (about 300 ml for each solvent) and dried under vacuum overnight at 70 °C. The resulting modified BP powder was heat treated in air at 225 °C during 1 h to remove solvents trapped in the pores of the materials.

The working electrode consists of a composite electrode prepared by mixing, in a small volume of ethanol, the modified activated carbon (40 mg), acetylene black carbon (3.75 mg), graphite (3.75 mg) and polytetrafluoroethylene (PTFE) (2.5 mg) as binder in a 80:7.5:7.5:5 wt.% ratio until a homogenized paste-like consistency was obtained. The paste was cold rolled and a small square of approximately 0.25 cm² in size and 1.5 mg in weight was placed in a stainless steel grid (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector and was pressed at 0.9 MPa. Thus, the electrode loading was 6 mg cm⁻² and therefore technologically relevant for electrochemical capacitor devices.

- New chemical grafting method

A mass of 2-aminoAQ (215 mg or 21.5 mg, 0.1 and 0.01 equivalent compared to carbon) was dissolved in to 150 mL of acetonitrile. After complete dissolution 100

mg of carbon BP was added and the mixture kept under stirring overnight. The solution was vacuum filtered on a Nylon filtration membrane having a pore size of $47\text{ }\mu\text{m}$ (Pall). The resulting powder was dried without washing under vacuum at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 or 24 h. Then, a composite paste was prepared by mixing, in a small volume of ethanol, the 2-aminoAQ adsorbed activated carbons (40 mg), acetylene black carbon (3.75 mg), graphite (3.75 mg) and PTFE (2.5 mg) as binder in a 80:7.5:7.5:5 wt.% ratio until a homogenized paste-like consistency was obtained. The paste was cold rolled and a small square of approximately 0.25 cm^2 in size and 1.5 mg in weight was soaked in a 0.1 M H_2SO_4 solution containing 2 mM or 20 mM of NaNO_2 . After 15 min of reaction, the paste was rinsed with deionized water and dried under vacuum at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ over night. The effect of the quantity of amine (0.1 and 0.01 equivalent) and NaNO_2 (2 or 20 mM) as well as the duration of adsorption (1 or 24 hours) was evaluated.

- New electrochemical grafting method

The composite paste containing 2-aminoAQ adsorbed BP was prepared as detailed above and an electrode was fabricated by pressing the paste on a stainless steel mesh. Prior to any experiments, the electrode is immersed in 20 ml of degassed 0.1M H_2SO_4 electrolyte for 15 minutes and 20 mg of NaNO_2 was directly added to the solution. The grafting procedure consists in applying successively the open circuit potential ($E_{\text{OCV}} \sim 0.7\text{ V}$ vs. Ag/AgCl) and a potential E_1 more negative than the reduction potential of the anthraquinone diazonium ions ($E_{\text{reduction}} \sim$ about 0.3 V vs. Ag/AgCl). The influence of E_1 , the duration of the pulse (t_{pulse}) and the duration of the relaxation at the OCV (t_{OCV}) was studied.

3.2.3.3 Electrochemical characterization

A three-electrode configuration was used in a one-compartment cell for the electrochemical characterization of the single activated carbon electrode. The counter electrode consists of a 20×60 mm piece of carbon paper (Spectracarb 2050A-6060) placed at 20 mm of the working electrode. To evaluate the electrode stability, all potentials are referred to Hg/HgO (in 1M KOH) reference electrode placed at 5 mm of the working electrode. Degassed aqueous 1M KOH was used as electrolyte. Prior to any measurement, the working electrode was dipped in the electrolyte for 15 min in order to allow the electrolyte to impregnate the electrode porosity. Cyclic voltammetry was carried out using a VMP3 multipotentiostat (BioLogic) and the electrochemical setups were controlled with EC-Lab software.

For pristine carbon electrodes the capacitance is expressed in $F\ g^{-1}$ by integrating the voltammetric charge ($C\ g^{-1}$) in the cyclic voltammogram and dividing by the width of the potential window (1.2 V). Anthraquinone-grafted molecules contribute to the total capacitance of the electrode by adding a Faradaic capacity to the capacitance of carbon. The Faradaic capacity ($C\ g^{-1}$) is estimated by integration of oxidation redox wave of the anthraquinone-grafted molecules. For comparison purpose, this Faradaic capacity is translated in electrode capacitance ($F\ g^{-1}$) dividing by the same potential window as for pristine carbon electrodes (1.2 V).

3.2.3.4 UV-visible spectroscopy

UV-visible spectroscopy was carried out using a Cary 1E spectrometer and the setup was controlled with WinUV (version 4). Standard solutions of AQ and 2-aminoAQ were prepared by the following procedure. Because of the low solubility of AQ and 2-aminoAQ in aqueous solution, firstly the molecules were dissolved in acetonitrile and the solution was mixed with aqueous 1 M KOH with the proportion

25:75 vol. %, respectively. After cycling in 1M KOH electrolyte, the electrolyte was homogenized and an aliquot (5 mL) was mixed with acetonitrile (1.7 mL) with the same proportion than the standard (25 vol. % acetonitrile, 75 vol. % 1M KOH electrolyte). Measurements were performed in a quartz cell with an optical path of 1 cm.

3.2.4 Results and discussion

Stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline electrolyte. The electrochemical behaviour of anthraquinone-modified carbon in electrolyte with pH ranging from 0.5 to 14 has been reported elsewhere ⁵. In the present study, the initial experiments focused on the evaluation of the stability of such electrode in alkaline electrolyte. An anthraquinone-modified BP carbon electrode prepared by the classical method was subjected to 2000 charge/discharge cycles at a constant current density of 2 A g^{-1} in a 1M KOH electrolyte. Figure 1A shows cyclic voltammograms of anthraquinone-grafted BP carbon electrode in 1M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} , recorded at different stages during the charge/discharge cycling.

In the first cycle, oxidation and reduction peaks of the quinone groups appear at -0.66 and -0.88 V, respectively. These peaks are attributed to the redox interconversion shown in Scheme 2. A continuous decrease of the intensity of both anodic and cathodic peaks is observed although the current in the double layer region (eg. -0.2 to 0 V) is barely affected, as previously reported for cycling in acidic media ²². By integration of the redox waves and considering the contribution of the double layer capacitance, the Faradaic capacity due to the quinone redox system was computed according to a procedure described earlier ²².

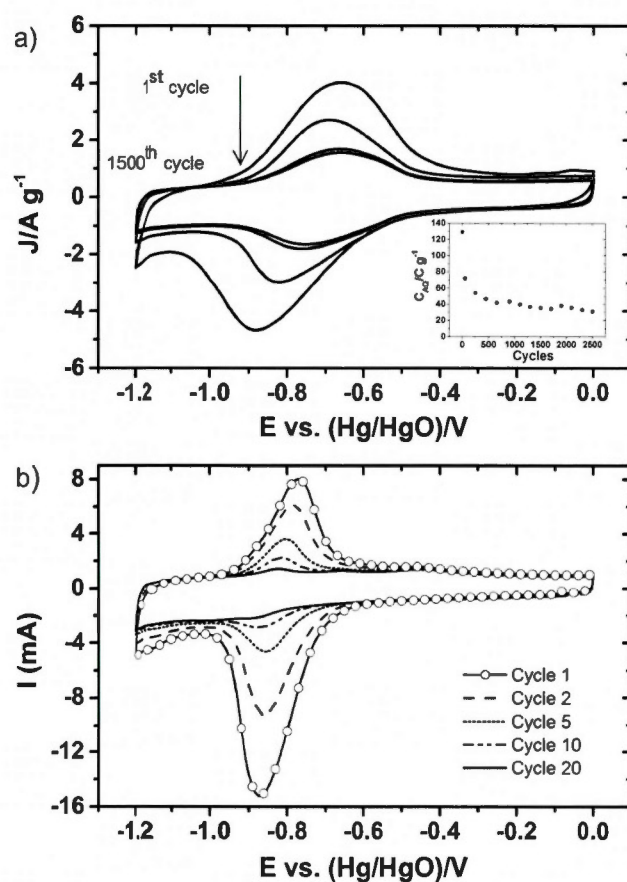


Figure 1. a) Cyclic voltammograms of anthraquinone-grafted Black Pearls carbon electrode in 1M KOH at a scan rate of $10\ mV\ s^{-1}$ after 1, 500, 1000 and 1500 charge/discharge cycles at $2\ A\ g^{-1}$. Inset: Plot of the Faradaic specific capacity of the anthraquinone species as a function of the number of charge/discharge cycles. b) Cyclic voltammograms of anthraquinone-adsorbed Black Pearls carbon electrode in 1M KOH at a scan rate of $10\ mV\ s^{-1}$.

The inset of Figure 1A shows a rapid loss of the Faradaic specific capacity during the first 1000 cycles, which reaches only 30% of the initial value after 2000 cycles. Similar experiments conducted with BP composite electrode for which anthraquinone was adsorbed (without tert-butyl nitrite) revealed the complete

disappearance of the quinone redox peaks after only 20 charge/discharge cycles (Figure 1b). This experiment illustrates the importance of the grafting process as was also recently demonstrated for catechol-modified carbon ²⁴. The electrochemical reduction of the quinone groups of anthraquinone at pH = 14 leads to the formation of a quinone dianion by a 2-electron process which could result in repulsive electrostatic interactions between the electrogenerated dianionic species and the negatively charged electrode surface and the departure of soluble reduced species from the carbon surface ³⁴. Indeed, when the reduction potential is reached in a cyclic voltammetry experiment, one can observe a characteristic orange color due to the release of anthraquinone molecules from the electrode.

A more quantitative analysis of the species being released from the electrode during the electrochemical cycling was obtained by UV-visible spectroscopy measurements, which were carried out to analyze the electrolyte after cycling of 2AQ-grafted and AQ-adsorbed carbon electrodes. In these experiments, solutions of AQ and 2-aminoAQ were used as standards and their respective spectrum are shown in Figure 2.

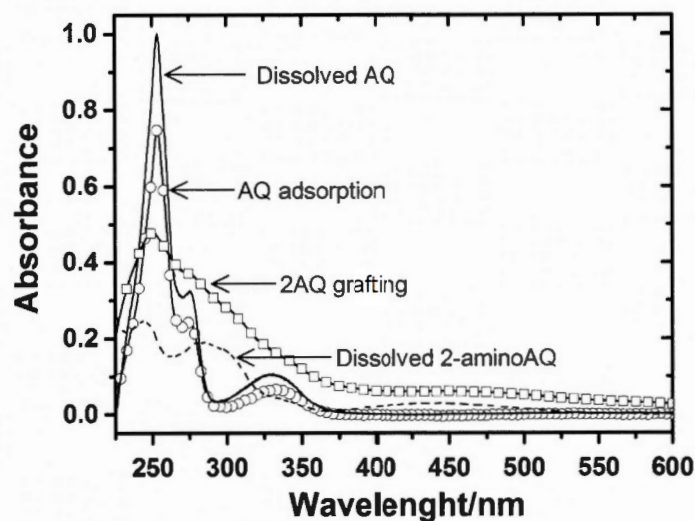


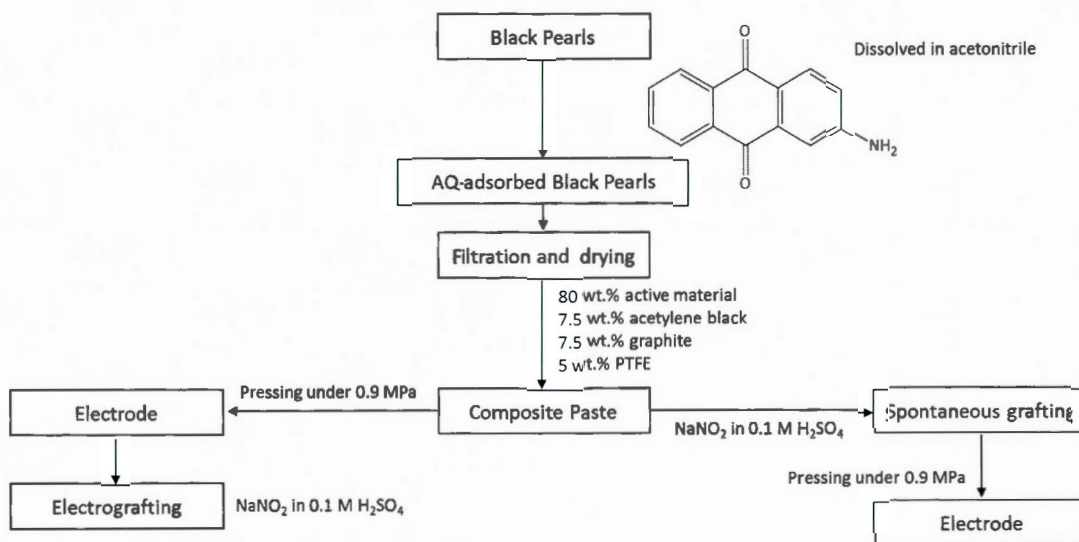
Figure 2. UV-visible spectra of the electrolyte after cycling of 2AQ-adsorbed (—○—) and 2AQ-grafted (—□—) carbon electrodes and of anthraquinone (—) and 2-aminoanthraquinone (— —) dissolved in 1 M KOH (aq)/acetonitrile mixture (75:25 in volume).

Because of the low solubility of AQ and 2-aminoAQ in aqueous solution, mixtures of aqueous 1 M KOH and acetonitrile (75:25 vol. %) were prepared. The spectrum of the AQ solution, shown in Figure 2, is characterized by three absorption bands at 254, 275 and 330 nm. The bands at 254 and 330 nm are attributed to benzenoid absorption and that at 275 nm corresponds to quinonoid electron transfer transition⁴. This spectrum is similar to that observed for the AQ-adsorbed electrode which confirms the dissolution of anthraquinone in the electrolyte upon cycling. The spectrum for the 2-aminoAQ solution shows three main absorption bands with five components at 245, 283, 300, 337 and 450 nm. The benzenoid bands appear within the ranges of 240-260 nm and 320-330 nm, the quinonoid band arises between 260 and 290 nm and the two other bands at 300 and 450 nm can be attributed to the amine group⁴. The spectrum of the solution after cycling of the grafted-electrode presents the absorption features of both AQ and 2-aminoAQ. These observations suggest that, firstly, some grafted or loosely bound anthraquinone molecules are released in the

electrolyte during the charge/discharge cycling and secondly, unreacted 2-aminoAQ molecules remain in the carbon electrode. This implies that the diazotization reaction is not complete in our experimental conditions and that some amine groups do not react with tert-butyl nitrite to form the diazonium ions. Consequently, it is important to develop a more efficient grafting method, as described below, to improve the stability of the anthraquinone-modified carbon electrode upon cycling.

3.2.4.1 Simpler and greener functionalization methods

Since an important and irreversible desorption of the adsorbed AQ molecules occurs, an alternative and more efficient grafting method has to be developed to improve the stability of the electrode upon cycling. The classical procedure for AQ spontaneous grafting on carbon powder consists in the dissolution of the amine precursor in acetonitrile and the successive addition of tert-butyl nitrite and carbon powder ²³. The *in-situ* generated diazonium cation is reduced at the electrode surface into a radical, which binds to the carbon surface through a covalent bond. The reaction of a diazonium ion at a conductive surface has been previously described as an aromatic substitution in which, dinitrogen is the leaving group ³⁵. In order to increase the loading of covalently grafted molecules and limit the desorption of AQ, a novel and greener approach in which the grafting occurs locally at the carbon surface is proposed as shown in the flowchart of Scheme 3.



Scheme 3. Flowchart for the grafting processes

Firstly, 2-aminoAQ molecules are adsorbed at the carbon powder surface in acetonitrile. Following filtration and drying, a composite paste is prepared. It is important to notice that no cleaning of the adsorbed powder is done unlike the classical approach and therefore no organic solvent is used. The subsequent diazotization is induced either spontaneously or electrochemically. Even if one can assume that the protonation of the 2-aminoAQ in acidic media makes the amino derivative much more soluble than the unsubstituted anthraquinone, the low solubility of 2-aminoAQ in acidic media will insure that the adsorbed quinone molecules remain at the carbon surface when 0.1 M H₂SO₄ is used as the grafting medium (Scheme 3).

3.2.4.2 Chemical grafting

For the second step of the chemical grafting approach, the composite paste made with AQ-adsorbed carbon powder was dipped into a 0.1M H₂SO₄ solution containing NaNO₂. A three variable factorial experimental design³⁶ was conducted to

identify which parameters have the most influence the AQ loading on the carbon powder and the stability of the resulting composite electrode upon cycling. The three independent variables studied were the quantity of amine and nitrite as well as the duration of adsorption. Design of Experiments technique enables to determine simultaneously the individual and interactive effects of many factors that could affect the output results. Factorial experimental designs are commonly used to minimize the total number of experiments. They are easy to implement when a limited number of factors are involved, and factorial design can highlight very quickly the effect of individual factor as well as the existence of interactions between the chosen variables³⁶. In this study a 2^3 factorial experimental design was used in order to investigate the effects of 3 factors on the response. Each factor was varied on two levels (low and high) as given in Table 1. The reduced parameter, X_i ($j = \text{AQ, N and t}$) is indicated for each factor and the correspondence with the value of the normal factor is included in Table 1. It must be noted that -1 and +1 have been chosen for the low and high levels of reduced factor, respectively.

Table 1. Experimental variables for the factorial experimental design

	Concentration of amine (X_{AQ}) (equivalent)	Concentration of NaNO_2 (X_{N}) (mM)	Time of adsorption (X_{t}) (h)
High level (+1)	0.1	15	24
Low level (-1)	0.01	1.5	1

Eight ($= 2^3$) experimental conditions were tested and the impact on the loading and the stability upon cycling were analyzed (See supplementary data). The AQ loading was estimated from the integration of the anodic or cathodic peak in cyclic voltammetry²². The residual capacity expressed as a percentage is determined by

calculating the ratio between the Faradaic specific capacity for the first cycle and the remaining Faradaic capacity after 1000 charge/discharge cycles at 2 A g^{-1} .

The resolution of the factorial experimental design shows that the most influential factor on both loading and stability is the concentration of amine (supplementary data Tables A1 and A2). The duration of adsorption does not influence the loading of AQ molecules at the carbon surface but the stability of the modified electrode upon cycling is superior for the longer adsorption time of 24 h. The influence of NaNO_2 concentration is not significant as long as it is in excess, relative to the amine. The highest loading (about 12 wt. %) and Faradaic capacity retention (25 %) values are comparable to those obtained using the conventional spontaneous grafting method. Interestingly, this indicates that the diazotization is effective when the 2-amino AQ molecules are adsorbed in the carbon powder composite paste.

3.2.4.3 Electrochemical grafting

Chemical grafting is usually slower and leads to a lower loading than electrochemical grafting^{37, 38}. Thus, in order to improve the stability of modified electrodes in alkaline electrolyte, we have performed electrochemical grafting by using the carbon modified with the optimum experimental conditions that yielded the maximum residual Faradaic capacity after 1000 cycles as depicted from the factorial experimental design: $X_{\text{AQ}} = +1$ (0.1 equivalent to carbon), $X_t = +1$ (time of adsorption = 24 hours), and $X_N = +1$ (15 mM of NaNO_2). The electrografting was performed with an AQ-adsorbed carbon powder composite electrode by using a 0.1 M H_2SO_4 solution into which NaNO_2 was added. The electrochemical grafting was initially investigated by cyclic voltammetry in order to compare the behavior of adsorbed 2-aminoanthraquinone molecules compared to the case when they are present as soluble species in the electrolyte⁸.

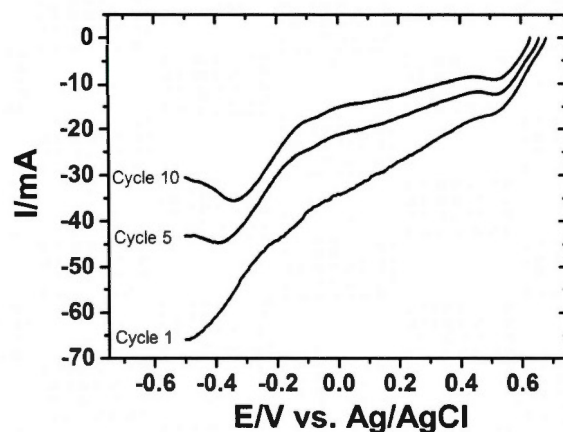


Figure 3. Cyclic voltammograms (only the scan in the negative potential region is shown) of 2-aminoanthraquinone adsorbed electrode at a scan rate of 20 mV s^{-1} in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ in the presence of 0.1 M of NaNO_2 .

Figure 3 presents a set of cyclic voltammograms (only the scan in the negative potential direction is shown) selected from those recorded during 10 cycles. The first cyclic voltammogram shows a continuous increase of the current, with an onset at 0.6 V , attributed to the reduction of the in-situ generated diazonium cations⁸ that is followed by a further increase of the current and a cathodic wave for potential more negative than -0.2 V due to the reduction of nitrite anions³⁹. On the second and subsequent scans, a decrease of the current is noticeable although the rate of the decrease is much slower than when the 2-aminoanthraquinone precursor is dissolved in the electrolyte⁸. In the latter case, a well-defined redox wave is commonly observed. Nonetheless, the voltammetry plot of Fig. 3 is consistent with grafting of a surface film, which partially inhibits further electron transfer^{5, 8, 40} and perhaps to the depletion of the anthraquinone diazonium ions due to their consumption during the grafting process. The electrochemical characterization of the resulting modified electrode yielded a very low loading of anthraquinone molecules. Therefore, an alternative electrografting method, as described below, was developed to increase the grafting yield.

The procedure consists in potential step between the open circuit potential ($E_{\text{OCP}} \sim 0.7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl) and a potential E_1 less negative than the reduction potential of the anthraquinone diazonium ions ($E_{\text{reduction}} \sim \text{about } 0.17 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl)⁸. The studied parameters are the reduction potential (E_1), the duration of the reduction step (t_{E1}), the time at OCP (t_{OCP}) and the total reaction time (t_{total}).

Table 2. Experimental conditions, anthraquinone loading and residual Faradaic capacity of the electrodes modified by the new chemical and electrochemical methods

Experiment #	t_1 (s)	t_{OCP} (s)	t_{total} (min)	Loading (wt.%)	Residual Faradaic capacity (%)
New chemical method	-	-	-	12	25
1	5	55	15	9	21
2	5	55	240	14	16
3	5	55	120	12	17
4	5	55	60	17	19
5	5	5	60	14	44
6	5	25	60	11	16
7	2	2	60	10	13

Table 2 presents the main experimental conditions for electrochemical grafting used together with the AQ loading and the residual Faradaic capacity following 1000 charge/discharge cycles. The electrochemical reduction of AQ diazonium ions occurs at 0.17 V vs. Ag/AgCl in aqueous media. Our results indicated that the electrografting potential does not influence drastically the AQ loading and the electrode stability and it was kept at 0 V for the remainder of the experiments. The duration of the reduction and the relaxation steps were fixed in order to determine the effect of reaction time (Exp. # 1 to 4 in Table 2). No clear trend can be found but one can notice that the highest loading and the best stability were obtained with a reaction

time of 60 min. This could suggest that a 15 min reaction time is too short to achieve a complete diazotization and after 120 min degradation of the reactants occurs. It has been shown that the diazotization reaction is strongly influenced by the experimental conditions used and that decomposition can occur readily in some cases⁴⁰⁻⁴². The ratio between the reduction time at E_1 and relaxation time at OCP has a more significant impact on both loading of AQ of molecules at the carbon surface and the electrode stability. Comparing experiments # 4, 5 and 6 one can remark that the longer is the relaxation the higher is the loading with a highest value of 16 wt. %. This observation can be explained as follows. Since the reaction causes a depletion of the amount of nitrite at the electrode surface; a long relaxation allows replenishment of nitrite ions, by diffusion, at the carbon surface. Moreover, continuous negative electrode polarization could deplete NO_2^- anions in the porosity of the carbon and which are needed for the diazotization reaction to form the diazonium ions. Table 2 shows that experimental conditions n°5 allow to double the remaining Faradaic capacity after 1000 cycles without compromising the initial loading of grafted AQ molecules at the carbon surface.

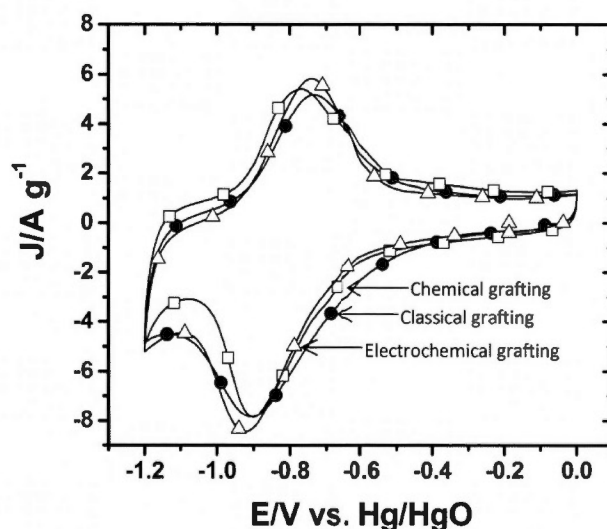


Figure 4. Cyclic voltammograms (cycle #1) in 1 M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} of anthraquinone-modified carbon electrode by the classical spontaneous method (\bullet), by the new chemical (\square) and electrochemical methods (\triangle). The current density is expressed per gram of electrode by taking into account the mass of active material, acetylene black conductive additive and PTFE polymer binder.

Stability of the AQ modified electrode prepared by the new approaches. Figure 4 compares the cyclic voltammograms in 1M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} of electrodes modified by the classical spontaneous, the new chemical and electrochemical methods. In the case of the classical method, the peaks are broader compared to the new electrochemical and chemical method. The peak-to-peak potential separation (ΔE_p) between the anodic and cathodic peaks is 175, 185 and 123 mV for the classical, the new electrochemical and chemical approaches, respectively. The estimation of the AQ loading from Figure 4 gives a value of 15 wt.% in the case of the spontaneous grafting, and 13 and 12 wt.% for the new electrochemical and chemical grafting methods corresponding to Faradaic specific capacity of 138, 119 and 109 C g^{-1} respectively. One can notice from Figure 4 that in the case of the classical grafting approach, the voltammetric charge of cathodic wave is larger than

that of the anodic wave. This is consistent with the loss of non-covalently attached molecules from the carbon electrode when the reduction potential of anthraquinone is reached (-0.9 V vs. Hg/HgO).

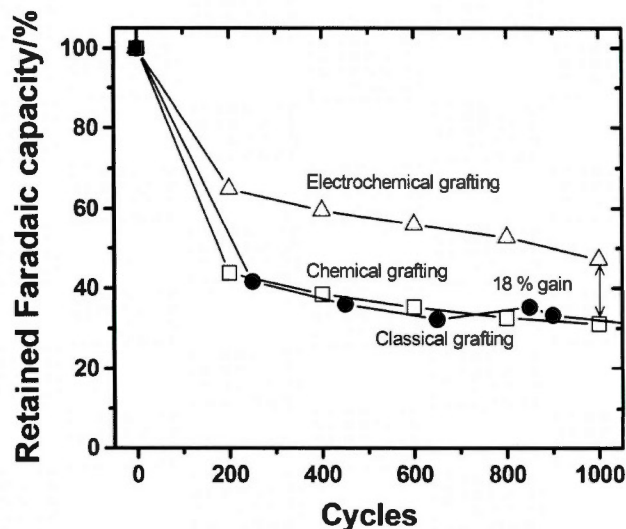


Figure 5. Evolution of the Faradaic capacity of the anthraquinone-grafted molecules upon cycling at 2 A g^{-1} in 1 M KOH of anthraquinone-modified carbon electrode by the classical spontaneous method ($-\bullet-$), by the new chemical ($-\square-$) and electrochemical methods ($-\triangle-$).

Figure 5 which displays the evolution of the Faradaic specific capacity upon cycling in 1 M KOH at 2 A g^{-1} shows exactly the same trend for the spontaneous grafting and the new chemical grafting. For the three electrodes, a significant decrease is observed and following 1000 cycles, the best retention is found for the electrode prepared by the new electrochemical grafting method. The decrease is most likely due to desorption of the non-covalently attached AQ molecules.

In this study, we have demonstrated that AQ-modified carbon powder can be prepared by a faster and greener method. Firstly, the performance of electrode in terms of AQ loading and stability is clearly improved for electrodes prepared by the new electrochemical grafting method relative to those of the electrodes prepared by a

classical method and the new chemical grafting approach. Secondly, the major advance with the new method stems from the fact that the modification is less time consuming and requires 87 vol. % less solvents relative to the classical method. In the classical method (see Experimental section), a volume of 1.2 L of four different solvents (300 ml each) is used to remove unused reactants and loosely adsorbed species. This is done during filtration, which is a slow process due to the presence of the modified carbon powder on the filter paper. On the other hand, the new method requires only 150 ml of acetonitrile that can be quickly removed to yield AQ adsorbed BP powder (see Scheme 3). Thus, the new method presents significant advantages over the classical method.

At this point, it is relevant to compare our new approaches with other traditional methods reported in the literature for the grafting of AQ molecules. Pickup and coworkers chemically modified carbon fabric by soaking in acidic solution containing Fast Red A1 diazonium salt and a reducing agent H_3PO_2 ^{19, 43}. After 30 min and under occasional stirring, the carbon fabric discs were collected by filtration, washed with deionized water, acetonitrile and air dried. With their method, AQ loading of up to 10 wt. % was achieved but the cycling stability in alkaline electrolyte was not investigated. Furthermore, electrochemical grafting was not attempted in their studies^{19, 43}. Thus, albeit their method is relatively simple, a fair comparison with our new methods is not possible. Finally, the new grafting process described herein allows to obtain a specific capacitance of 150 F g^{-1} for the functionalized electrode which is 1.5 times higher than that of the pristine BP electrode.

3.2.5 Conclusion

Our work was motivated by the possible use of an anthraquinone-modified carbon electrode as negative electrode in an hybrid electrochemical capacitor based on alkaline electrolyte. We have successfully developed a greener and simpler

method to graft electroactive AQ molecules at carbon powder surface by using the reduction of in-situ generated diazonium ions. The procedure involves the immobilization of 2-aminoanthraquinone at the carbon surface. Then the grafting reaction is either electrochemically induced or left to occur spontaneously. We have shown that diazotization reaction is effective when the 2-aminoanthraquinone molecules are adsorbed inside the carbon powder composite paste. Factorial experimental design shows that the most influential parameters on both loading and stability is the amount of amine. Electrochemical grafting making use of potential step techniques allow to increase the stability of the grafted AQ molecules by more than a factor two.

3.2.6 Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for a Discovery Grant to DB and by “Le Ministère du Développement économique, de l’Innovation et de l’Exportation” (MDEIE) from the Québec government. NanoQAM is also acknowledged. ALC thanks French “Ministère des Affaires Etrangères” and “Ministère des Relations Internationales du Québec” for supporting the collaborative French-Québec PhD grant within the framework of the Frontenac program.

3.2.7 References

1. D. Bélanger and J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3995-4048.
2. C. Costentin, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 2145-2179.
3. M. Quan, D. Sanchez, M. F. Wasylkiw and D. K. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 12847-12856.
4. R. H. Thomson, *Naturally occurring quinones*, 1971.
5. M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 2012, **82**, 250-256.

6. G. March, S. Reisberg, B. Piro, M.-C. Pham, C. Fave and V. Noel, *Analytica Chimica Acta*, 2010, **82**, 8791-8798.
7. G. G. Wildgoose, M. Pandurangappa, N. S. Lawrence, L. Jiang, T. G. J. Jones and G. Compton, *Talanta*, 2003, **60**, 887-893.
8. M. Kullapere, J.-M. Seinberg, U. Mäeorg, G. Maia, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 1961-1969.
9. B. Sljukic, C. E. Banks, S. Mentus and R. G. Compton, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 992-992.
10. R. B. Valim, R. M. Reis, P. S. Castro, A. S. Lima, R. S. Rocha, M. Bertotti and M. R. V. Lanza, *Carbon*, 2013, **61**, 236-244.
11. E. Lobyntseva, T. Kallio, N. Alexeyeva, K. Tammeveski and K. Kontturi, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 7262-7269.
12. F. Mirkhalaf, K. Tammeveski and D. J. Schiffrin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 1321-1321.
13. A. Sarapuu, K. Helstein, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, **8**, E30-E30.
14. K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R. J. Potter and D. J. Schiffrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **515**, 101-112.
15. K. Vaik, U. Mäeorg, F. C. Maschion, G. Maia, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 5126-5131.
16. W. Choi, D. Harada, K. Oyaizu and H. Nishide, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 19839-19843.
17. D. M. Anjos, J. K. McDonough, E. Perre, G. M. Brown, S. H. Overbury and Y. Gogotsi, *Nano Energy*, 2013, **2**, 702-712.
18. S. Isikli and R. Díaz, *Journal of Power Sources*, 2012, **206**, 53-58.
19. K. Kalinathan, D. P. DesRoches, X. Liu and P. G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 2008, **181**, 182-185.
20. A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochemistry*, 2013, **81**, 863-866.
21. E. Lebègue, L. Madec, T. Brousse, J. Gaubicher, E. Levillain and C. Cougnon, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 12221-12221.
22. G. Pognon, T. Brousse and D. Bélanger, *Carbon*, 2011, **49**, 1340-1348.
23. G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4117-4122.

24. G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila and D. Bélanger, *ACS applied materials & interfaces*, 2012, **4**, 3788-3796.
25. S. Baranton and D. Bélanger, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 24401-24410.
26. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J. M. Saveant, *Journal of American Chemical Society*, 1997, **119**, 201-207.
27. Z. Algharaibeh, X. Liu and P. G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 2009, **187**, 640-643.
28. R. D. L. Smith and P. G. Pickup, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 10-13.
29. A. Sarapuu, K. Helstein, K. Vaik, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 6376-6382.
30. F. Luan, G. Wang, Y. Ling, X. Lu, H. Wang, Y. Tong, X.-X. Liu and Y. Li, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7984-7990.
31. Y. Wang, D. Zhou, D. Zhao, M. Hou, C. Wang and Y. Xia, *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **160**, A98-A104.
32. M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, 2008, **24**, 1910-1917.
33. M. Toupin and D. Bélanger, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 5394-5401.
34. G. Jürmann, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Electrochimica Acta*, 2007, **53**, 390-399.
35. J.-M. Seinberg, M. Kullapere, U. Mäeorg, F. C. Maschion, G. Maia, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, **624**, 151-160.
36. J. Goupy, *La méthode des plans d'expériences: Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats*, Paris, 1988.
37. T. Breton and D. Bélanger, *Langmuir*, 2008, **24**, 8711-8718.
38. A. Grondein and D. Bélanger, *Fuel*, 2011, **90**, 2684-2693.
39. J. Agullo, M. Morin and D. Belanger, *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**, H758-H764.
40. S. Baranton and D. Belanger, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6961-6967.
41. J. Agullo, S. Canesi, F. Schaper, M. Morin and D. Bélanger, *Langmuir*, 2012, **28**, 4889-4895.
42. E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher and C. Cougnon, *Electrochimica Acta*, 2013, **88**, 680-687.

43. Z. Algharaibeh and P. G. Pickup, *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 147-149.

3.2.8 Supplementary data

- Factorial experimental design

Factorial Design of experiments (FDE) was chosen to evaluate the factors that significantly influenced the loading of anthraquinone (AQ) molecules on carbon surface, which must be as high as possible, and also the stability upon cycling of these molecules on the carbon surface, which also must be maximized. Design of Experiment techniques enable to determine simultaneously the individual and interactive effects of many factors that could affect the output results. In this study a 2^3 factorial experimental design was used in order to investigate the effects of 3 factors on the response, namely X_{AQ} the concentration of amine equivalent used for the grafting process, X_N the concentration of sodium nitrite used for the grafting process, and X_t the time of adsorption (Tables A1 and A2). The real values of the independent variables (various concentrations) were coded as -1, 0 and 1 for the low, medium and high levels, respectively. Each factor can vary on two levels. The reduced factors are used instead of real variables. The link between the true value of the factor and its reduced value (either -1 or +1) is depicted in the manuscript (Table A1). The two responses were investigated separately using the same FDE.

Table A1 presents the results obtained for the optimization of the grafting process aiming at increasing the loading of AQ molecules on the carbon surface.

Table A1. Factorial experimental design for the determination of the loading (wt %) of electroactive molecules

EXP	I	X _{AQ}	X _t	X _N	X _{AQt}	X _{AQN}	X _{tN}	X _{AQtN}	Loading _{exp.} (wt. %)	Loading _{model.} (wt. %)
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	7	7
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	12	12
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	8	8
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	11	11
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	6	6
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	15	15
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	6	6
8	1	1	1	1	1	1	1	1	12	12

The response can be modeled using simple calculations ¹ with a polynomial model function taken as followed.

$$\text{Loading} = 9.6 + 2.9X_{AQ} - 0.4X_t + 0.1X_N - 0.6X_{AQX_t} + 0.9X_{AQN} - 0.4X_{tN} \text{ (Eq. A1)}$$

This polynomial function gives access to different parameters. Firstly, the average loading is 9.6 (wt %) which is quite a reasonable value. The highest effect is that of the concentration of amine (effect = 2.9) and it is at least 3 times larger than that of the second highest effect which is that of the interaction between the concentration of amine and the concentration of NaNO₂). The standard deviation is determined from the interaction of the three factors, which is supposed to be negligible compared to other interactions from the theory of design of experiments. According to the low value of this uncertainty (0.1), only the effect of the concentration of NaNO₂ can be considered to be negligible, all other factors and interactions affecting the response.

Table A3. Factorial experimental design for the evaluation of the residual capacity of the grafted electrodes after 1000 charge/discharge cycles at 2 A g⁻¹.

EXP	I	X _{AQ}	X _t	X _N	X _{AQt}	X _{AQN}	X _{tN}	X _{AQtN}	Residual capacity _{exp.} (%)	Residual capacity _{model.} (%)
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	8	8
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	15	15
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	17	17
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	23	23
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	9	9
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	15	15
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	1	25	25

Table A2 indicates the FDE that was used for the maximization of the capacity stability upon cycling the electrodes. For this second factorial experimental design, the average value is 14.1. However, in this case, the standard deviation is larger than most of the effects or interactions (2.4) and subsequently only the effect of the amine concentration can be considered significant and playing a positive role for the enhancement of the response.

$$\text{Residual capacitance} = 14.1 + 5.4X_{AQ} + 2.4X_t - 1.6X_N + 2.1X_{AQ_t} + 2.1X_{AQ_N} - 1.9X_{tN} \quad (\text{Eq. A2})$$

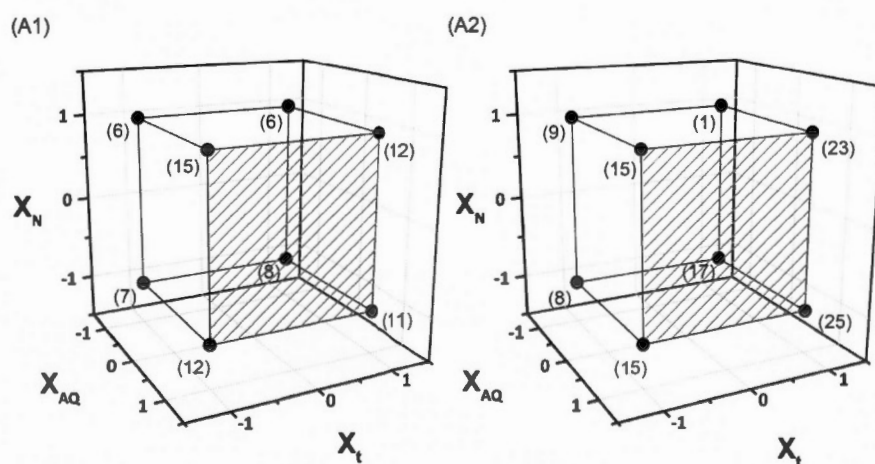
**Figure A. 3D representation of loading (A1) and residual capacity (A2) as a function of X_{AQ} , X_t and X_N .**

Table A2 displays the different experimental conditions used: X_{AQ} , X_t and X_N represent the chosen variables; X_{AQ_t} , X_{AQ_N} and X_{AQ_tN} express the interactions, which could occur between those variables. The resolution of the factorial experimental design provides a model of the response (Eq. A1 and A2) in which the effect of each factors and interactions are calculated. Those effects reflect the impact of each factors and interactions on the response. To calculate the effect of the concentration of amine, in each line of Table A2 it is necessary to multiply the coefficient -1 or +1 with the value of the response. The sum of those products divided by the number of experiments (8) gives the effect of the concentration of amine on the studied response. In this type of experimental design, the coefficient of the third order interaction (X_{AQ_tN}) is considered as the measurement uncertainty.

1. J. Goupy, *La méthode des plans d'expériences: Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats*, Paris, 1988

3.3 Conclusions du chapitre

Les électrodes de carbone Black Pearls modifiées avec de l'anthraquinone souffraient d'une très mauvaise cyclabilité en électrolyte alcalin. La capacité de double couche du carbone restait constante pendant les 1000 cycles de charge/décharge, la diminution de la capacité totale était essentiellement due à la composante faradique. Nous avons prouvé que cette perte de capacité était associée à un départ des molécules immobilisées de façon non-covalente. Plusieurs approches ont été envisagées pour augmenter l'efficacité du greffage et limiter au maximum une adsorption des espèces.

Des stratégies basées sur une étape de pré-imprégnation du carbone se sont révélées les plus pertinentes. L'adsorption préalable de l'aminanthraquinone à la surface du carbone permet une diazotation locale et donc plus efficace. En particulier, le greffage peut être induit électrochimiquement dans une solution de NaNO_2 dans H_2SO_4 alors que les précurseurs aminés sont confinés à l'intérieur de l'électrode. Les méthodes de greffage électrochimiques « classiques » par voltamétrie cyclique ou en mode potentiostatique se sont révélées très inefficaces. En revanche, une technique basée sur l'application de marches de potentiel a donné des résultats très encourageants. Un potentiel inférieur au potentiel de réduction des cations diazonium est appliqué pendant un temps t_1 . Cette étape est ensuite suivie par une relaxation au potentiel de circuit ouvert (OCP) pendant un temps t_{OCP} qui va permettre une régénération de la solution à proximité de l'électrode.

Il est important de noter finalement que cette nouvelle stratégie, en plus d'améliorer la stabilité des électrodes greffées, présente de nombreux avantages techniques. Les étapes de filtration et de nettoyages successifs des poudres modifiées sont éliminées. Ceci va entraîner un gain de temps et une diminution importante de la quantité de solvants organiques utilisés pour la préparation des électrodes. Typiquement après le greffage de 100 mg de poudre de carbone, celle-ci est nettoyée

successivement avec de l'acétonitrile, du DMF, de l'acétone et du méthanol et 300 mL de chacun des solvants sont nécessaires. Notre nouvelle approche de greffage permet donc une économie de près de 1.2 L de solvants organiques. Malgré les avantages procurés par cette nouvelle méthode de fonctionnalisation du carbone, la tenue en cyclage des électrodes greffées demeurait insuffisante. Nous avons donc décidé d'étudier le greffage d'une nouvelle quinone, de façon à déterminer l'influence de la configuration de la molécule sur la cyclabilité des électrodes. Les détails concernant le greffage de la 9,10-phénanthrènequinone sur carbone Black Pearls, les caractérisations physico-chimiques ainsi que les performances électrochimiques des électrodes greffées font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

GREFFAGE SPONTANE DE LA 9,10-PHENANTHRENEQUINONE

4.1 Introduction

Malgré les améliorations apportées par notre nouvelle méthode de greffage, la stabilité en cyclage des électrodes de carbone Black Pearls (BP) modifiées avec l'anthraquinone (AQ) reste relativement faible. La rétention maximale de capacité faradique associée aux molécules greffées ne dépassant pas les 50%. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers le greffage d'une nouvelle quinone.

La 9,10-phénanthrènequinone (PQ) a été choisie puisqu'elle possède la même masse molaire que l'AQ (208 g mol^{-1}) et est également capable d'échanger deux électrons par molécule en milieu aqueux¹⁸². En milieu acide la PQ est réduite en une dihydroquinone (cf. Figure 4.1a) et à pH basique, on observe, comme avec l'AQ, la formation d'une espèce dianionique (cf. Figure 4.1b). La charge faradique théorique maximale apportée par les deux molécules organiques est donc la même, soit 923 C par gramme de quinone.

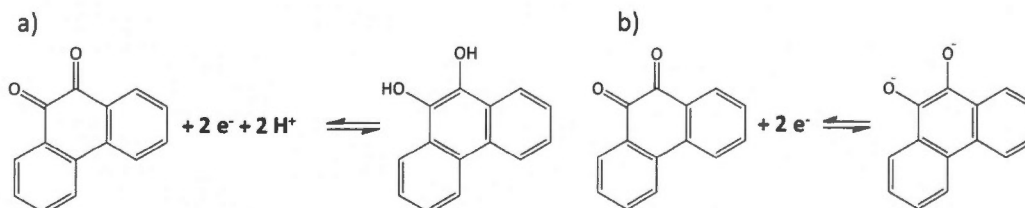


Figure 4.1 Equations d'oxydo-réduction de la 9,10-phénanthrènequinone a) en milieu acide et b) en milieu basique

La différence fondamentale entre les deux molécules réside dans la position des deux fonctions cétone situées en position para ou ortho, pour l'AQ et la PQ respectivement. Il a été rapporté dans la littérature, à la fois en solution ^{183,184} et à l'état solide ¹⁸⁵, que ce passage de la position para à ortho s'accompagne d'un décalage des potentiels redox vers des valeurs plus positives. Ainsi sur la Figure 4.2 qui présente les voltamogrammes de deux électrodes de carbone BP adsorbé avec l'une ou l'autre des molécules, le potentiel redox de la PQ est décalé d'environ 330 mV par rapport à celui de l'AQ.

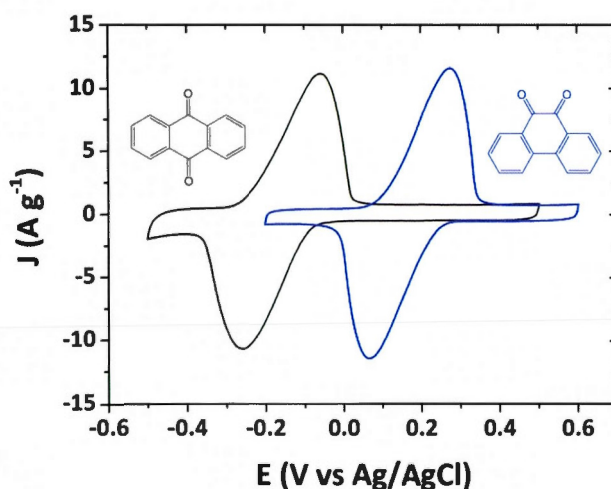


Figure 4.2 Voltamogrammes cycliques à 10 mV s^{-1} dans H_2SO_4 0,1M d'une électrode de carbone Black Pearls adsorbé avec l'AQ (noir) ou avec la PQ (bleu)

Au chapitre I nous avons déjà énoncé les critères de choix de la molécule à greffer à savoir :

- Une contribution faradique maximale, se traduisant en pratique par un bon compromis entre le nombre d'électrons échangés et la masse molaire de la molécule.

- Un potentiel redox en milieu alcalin qui devra être le plus négatif possible de façon à avoir une charge stockée élevée lorsque la tension sera maximale.

Pour la même quantité de molécules greffées, le changement de l'AQ pour la PQ ne va pas modifier la contribution faradique de l'électrode négative. Si un décalage du potentiel redox des molécules greffées vers des valeurs plus positives ne semble à priori pas judicieux au vu de notre application, il présente néanmoins un avantage. Cette valeur plus élevée va permettre de travailler à des plus hauts régimes de charge/décharge. Dans le cas de l'AQ, une augmentation de la vitesse de cyclage est rapidement gênée par la réduction d'hydrogène au niveau de l'électrode négative, ce qui limite la puissance spécifique du système.

4.1.1 Adsorption simple sur carbone activé : comparaison entre l'anthraquinone et la phénanthrènequinone

Dans la littérature l'adsorption de la PQ sur différentes surfaces a été largement rapportée, notamment pour des applications dans la réduction électrochimique de l'oxygène^{182,186}. Elle peut être chimisorbée sur des substrats d'or¹⁸⁷ ou de silicium¹⁸⁸ via des réactions entre le substrat et les fonctions cétones. Sur des substrats carbonés du type HOPG¹²³, carbone vitreux¹⁸⁹, nanotubes de carbone¹⁹⁰ ou nano-oignons de carbone^{179,191}. Dans le cas de ces derniers, l'énergie du système est minimisée lorsque les molécules sont orientées parallèlement au substrat. Une physisorption relativement forte a lieu, via des interactions de type π - π , entre les cycles aromatiques de la molécule et les plans graphitiques des substrats. D'après McDermott et McCreery, le mécanisme d'adsorption le plus probable ne repose pas sur des réactions chimiques spécifiques mais sur des interactions électrostatiques avec des atomes de carbone partiellement chargés situés sur des plans de bordure¹²³.

Avant de débiter notre étude sur le greffage de la PQ, nous avons réalisé une étude comparative portant sur l'adsorption simple de l'AQ et de PQ sur carbone. Les deux quinones (sans groupement amine) sont adsorbées à la surface du carbone Black Pearls en solution dans l'acétonitrile dans les mêmes conditions expérimentales (0.1 équivalent de quinone par rapport à la quantité de carbone). Les voltamogrammes cycliques dans KOH 1M sont présentés à la Figure 4.3.

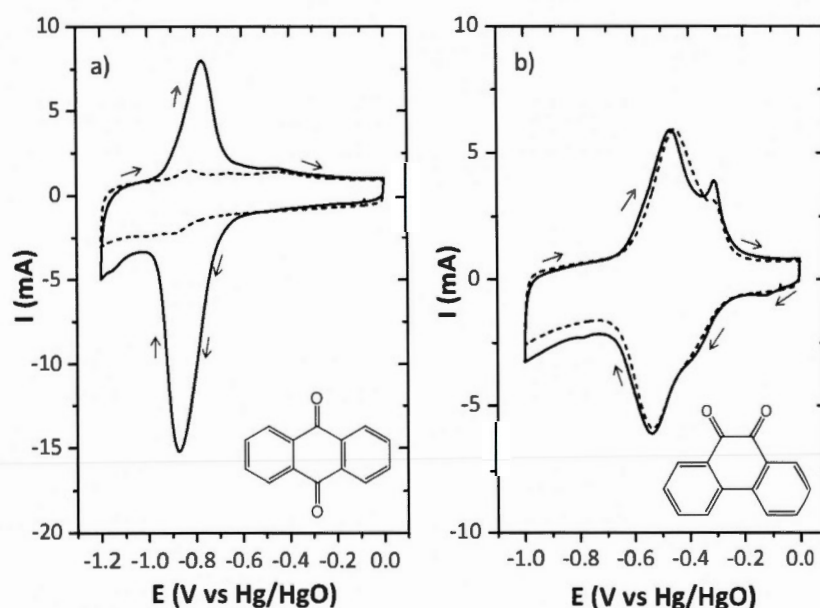


Figure 4.3 Voltamogrammes cycliques à 10 mV s^{-1} dans KOH 1M d'une électrode de carbone BP adsorbé avec a) de l'AQ et b) de la PQ avec 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone. Le cycle n°1 (trait plein) et le cycle n°20 (trait pointillé) sont représentés.

Dans le cas de l'AQ (cf. Figure 4.3a), on retrouve un comportement caractéristique déjà présenté au chapitre III. Le courant maximal de réduction au premier cycle débuté à 0 V (15 mA) est quasiment deux fois supérieur au courant d'oxydation (8 mA). L'AQ est réduite à un potentiel égal à -0.9 V vs. Hg/HgO en une espèce dianionique qui est désorbée dans l'électrolyte. Ceci entraîne une diminution

de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction. Ce phénomène est directement visible dans la cellule électrochimique où on peut observer une coloration orange au niveau de l'électrode de travail due à la libération de molécules d'anthraquinone, comme le montre la photographie de la Figure 4.4. Après 20 cycles à 10 mV s^{-1} , le signal électrochimique associé aux molécules d'AQ a totalement disparu (cf. Figure 4.3a).

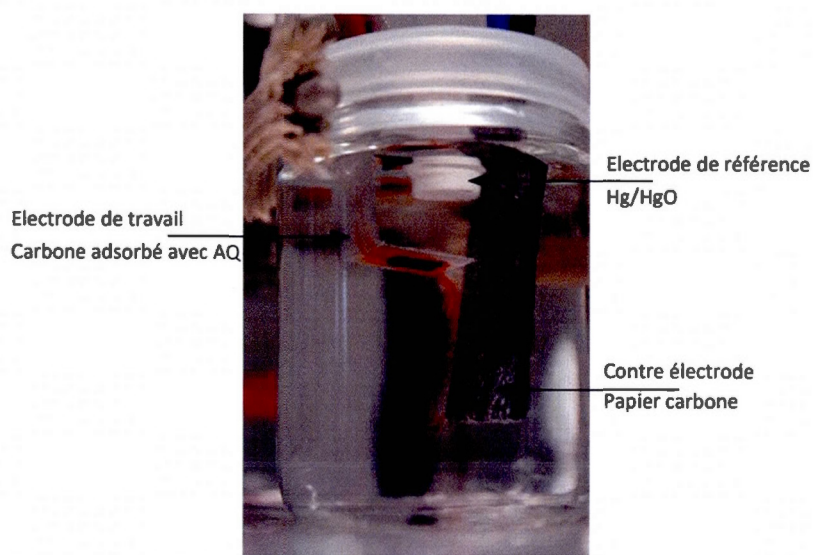


Figure 4.4 Image d'une cellule électrochimique. Dégagement orange visible dû à la désorption des molécules d'anthraquinone adsorbée à la surface d'une électrode de carbone activé.

Dans le cas de l'adsorption de la PQ, le comportement de l'électrode est complètement différent (cf. Figure 4.3b). Au 1^{er} cycle, les pics sont parfaitement réversibles et le courant maximal d'oxydation et de réduction est identique ($\pm 6 \text{ mA}$). A l'inverse de l'AQ, une très bonne persistance du signal est constatée après 20 cycles dans KOH 1M à 10 mV s^{-1} . Ces résultats montrent très clairement que les

forces qui régissent l'adsorption des deux molécules sur carbone activé sont plus fortes dans le cas de la PQ. La position des groupements cétone ainsi que la configuration de la molécule et son orientation sur le substrat jouent un rôle primordial sur la stabilité électrochimique des électrodes modifiées.

On peut maintenant se demander si les conclusions seraient les mêmes dans le cas d'un greffage covalent. Jusqu'à aujourd'hui une seule publication rapporte le greffage de la PQ via la réduction de sels de diazonium. Les auteurs ont isolé le cation diazonium dérivé de la PQ et utilisent une méthode électrochimique pour fonctionnaliser une électrode de carbone vitreux ¹⁸⁶. A notre connaissance, à ce jour, aucune étude sur le greffage spontané de la PQ sur carbone activé n'a été publiée.

4.1.2 Résumé de l'article

Dans cet article, nous rapportons pour la 1^{ère} fois le greffage spontané de la 9,10-phénanthrènequinone (PQ) sur carbone activé via la réduction de cations diazonium générés *in-situ*. L'effet du greffage de la PQ sur la structure microporeuse du carbone est tout à fait comparable avec des résultats précédemment obtenus avec l'anthraquinone (AQ). Une diminution importante de la surface spécifique est observée due au blocage des micropores par les molécules greffées. L'association de différentes techniques de caractérisation par imagerie (microscopie électronique à transmission), analyses thermiques (analyse thermogravimétrique), spectroscopiques (XPS), et électrochimiques a permis de confirmer l'efficacité du greffage et la formation d'une liaison covalente entre la molécule et le substrat. Les films greffés sont stables thermiquement jusqu'à des températures supérieures à 300 °C. Un très bon contrôle du taux de greffage est facilement obtenu en variant les paramètres expérimentaux, notamment la concentration de départ en 2-amino,9,10-phénanthrènequinone (APQ). Les performances en cyclage, dans un électrolyte alcalin d'électrodes adsorbées et greffées ont été comparées. On constate un réel

bénéfice du greffage par rapport à l'adsorption sur la cyclabilité des électrodes. Pour des taux de greffage élevés (de l'ordre de 20 wt.%), la rétention de capacité faradique d'une électrode greffée est deux fois supérieure à celle d'une électrode sur laquelle la quinone est simplement adsorbée (66 % contre 32% respectivement). Finalement les performances électrochimiques ont été comparées avec celles d'électrodes modifiées avec de l'AQ. Quel que soit le taux de greffage, les électrodes greffées avec la PQ présentent des stabilités très nettement supérieures à celles des électrodes greffées avec l'AQ, ce qui traduit d'une meilleure efficacité du greffage.

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

4.2 Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone on porous carbon as active electrode material in electrochemical capacitor in alkaline electrolyte

Annaïg Le Comte^{1,2,3}, Danny Chhin¹, Alexandre Gagnon¹, Richard Retoux⁴, Thierry Brousse^{2,3} and Daniel Bélanger¹

1. Département Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

2. Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

3. Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

4. Laboratoire CRISMAT-CNRS/UMR 6508 ENSICAEN, Université de Caen Basse-Normandie, 6 boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen, France

Soumis à Journal of Materials Chemistry A

4.2.1 Abstract

Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone (PQ) on Black Pearls carbon by reduction of the corresponding *in-situ* generated diazonium cations has been successfully achieved. Black Pearls was also modified by adsorption from a PQ/acetonitrile solution. Nitrogen gas adsorption measurements revealed that the chemisorption and adsorption of PQ molecules caused a significant decrease of the

BET surface area and affected mainly the microporosity of the carbon powder. A detailed characterization by transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, and electrochemical techniques confirmed the immobilization of PQ molecules at the surface and suggested the formation of a covalent bond between the molecule and the substrate occurred during spontaneous grafting. The loading of PQ molecules on Black Pearls was controlled by changing the concentration of the amine precursor. The superior capacity retention of PQ-grafted Black Pearls electrodes relative to PQ-adsorbed Black Pearls electrodes upon cycling in alkaline electrolyte provides indirect evidence for the covalent linkage of PQ to the carbon substrate. Finally, a slight modification of the quinone structure leads to a significant difference of the stability of the modified electrodes. PQ-grafted Black Pearls electrodes were found to be much more stable than anthraquinone-grafted Black Pearls electrodes suggesting a better grafting efficiency. Moreover, the proximity of the ketone functionalities in PQ could stabilize the molecule at the carbon surface.

4.2.2 Introduction

The development of clean and sustainable energy sources is one of the current greatest scientific challenge ¹. Due to the growing needs for electrical energy storage devices, electrochemical capacitors also called supercapacitors are currently extensively investigated due to their unique properties that allow them to store higher energy density than conventional dielectric capacitors and deliver higher power density than conventional batteries. As a consequence, these devices are now used in multiple applications as in portable electronics or electrical vehicles with start & stop technology ². Thus, electrochemical capacitors are energy storage device that are complementary to batteries. The energy storage process in an electrochemical capacitor is based on the reversible formation of an electrochemical double-layer at

the interface electrode/electrolyte due to electrostatic interactions ³. In this process which does not involve chemical reactions, the electric charges accumulated at the electrode surface are compensated by adsorption of ionic species from the electrolyte. As a result, electrochemical capacitors are characterized by a higher cycle life and long-term stability than batteries ⁴.

Due to its high specific surface, good chemical and thermal stability together with a low resistivity, activated carbon is nowadays the electrode material of choice in electrochemical capacitors ⁵⁻⁷. Carbon electrodes present a double layer capacitance of 16-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ³ and thus, a simple way to improve the charge storage is to increase the specific surface area of the carbon materials ⁸. Nevertheless, it has been shown that this approach is limited because there is not always a linear relationship between the specific surface and the specific capacitance, because as the specific surface area increases the very small pores become inaccessible^{9, 10}. Alternately, immobilization of electroactive molecule which could exchange more than one electron is another promising approach to increase the electrode capacitance ¹¹. Redox reactions of these molecules, which occur at the carbon surface add a Faradaic contribution and increase the total capacitance. Quinone-type molecules have been reported to have such properties ¹²⁻¹⁹. The grafting of anthraquinone ¹² and catechol ¹⁸ groups on porous carbon yielded a significant increase of the specific capacitance compared to a pristine carbon electrode ¹². Anthraquinone-modified carbons are characterized by a set of redox waves centered at about -0.9 V in 0.1 M KOH , which make them attractive as negative electrode in an asymmetric electrochemical capacitor when used with a suitable positive electrode. However, the former electrodes are relatively unstable upon cycling in alkaline media and the redox processes occur close to the onset of the hydrogen evolution reaction ²⁰. Therefore, it is significant to develop new electrodes that will minimize these two problems. A single approach to solve them consists in the use of 9,10-phenanthrenequinone (PQ) as the added electroactive species. PQ is known to

adsorb strongly on carbon surface^{21, 22} and its electroactivity is observed at more positive potential than anthraquinone (AQ)²³. The latter has important consequence during cycling at high cycling rate when the Faradaic contribution of PQ-grafted molecules will perhaps remain fully electrochemically accessible^{12, 17}.

Adsorption of PQ has already been widely studied on various substrates. PQ can chemisorb on silicon or gold surface through reactions between its ketone functionalities and the substrate²⁴⁻²⁷. In the case of carbon substrates, strong and irreversible physisorption occurs due to π -stacking between the aromatic rings of PQ and the graphitic planes of the substrate and it has been shown that the most energetically favourable configuration is when the molecule is oriented parallel to the substrate^{21, 22}. Brown and Anson were the first to study the adsorption of PQ on basal-plane pyrolytic graphite²⁸. Later, McDermott and McCreery showed that the most likely adsorption mechanism is due to the presence of electrostatic interactions with partially charged carbon atoms on the edge planes rather than a specific chemical effect²⁹. Thereafter, different carbonaceous materials such as glassy carbon²⁹⁻³¹, high-ordered pyrolytic graphite (HOPG)^{21, 29, 32}, basal-plane pyrolytic graphite^{28, 33}, onion-like carbon (OLC)^{13, 21, 22} and carbon nanotubes³⁴ have been studied. Interestingly, the higher surface concentration of adsorbed PQ has been observed with glassy carbon for which the saturation coverage is reached because the surface is entirely electronically disordered²⁹.

PQ-modified-carbon electrode has been used as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction^{30-32, 35} and as active electrode material in electrochemical capacitors²¹. Even if the adsorption of PQ is strong²¹, the presence of a covalent bond between PQ and the carbon surface should improve the stability of the electrode during cycling^{18, 20}. In this work, we report the chemical modification of porous Black Pearls 2000 (BP) carbon by phenanthraquinone groups by making use of the diazonium chemistry^{31, 35}. Several PQ-modified BP carbons were synthesized by

varying the quantity of the amine precursor. The effect of grafting on the porous structure of the carbon powders was analyzed by nitrogen gas adsorption measurements. The amount of grafted molecules was evaluated by cyclic voltammetry and correlated with thermogravimetric analysis measurements. Since long-term stability is a key point for developing electrochemical capacitor electrode material, the cyclability of PQ-modified BP electrode in alkaline electrolyte was investigated and compared with that of AQ-modified BP.

4.2.3 Experimental

4.2.3.1 Reagents

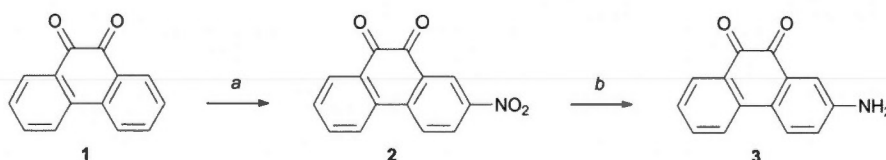
Black Pearls 2000 was obtained from the Cabot Corporation (named BP thereafter). 9,10-phenanthrenequinone (95%) and tert-butyl nitrite (90% solution in acetonitrile) were purchased from Aldrich. Unless otherwise stated, the other reagents were obtained from Aldrich and were used without further purification.

4.2.3.1 Synthesis of 2-amino-9,10-phenanthrenequinone

- General information

Unless otherwise indicated, all reactions were run under ambient atmosphere in non-flame dried glassware. Melting points were taken on an Electrothermal Mel-TEMP and are uncorrected. Nuclear magnetic resonance spectra (^1H , ^{13}C) were recorded on a Bruker Avance-III 300MHz spectrometer. Chemical shifts for ^1H NMR spectra are recorded in parts per million from tetramethylsilane with the solvent resonance as the internal standard (chloroform, $^{\text{TM}}$ 7.27 ppm, DMSO $^{\text{TM}}$ 2.54 ppm). Data are reported as

follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet), coupling constant J in Hz and integration. Chemical shifts for ^{13}C spectra are recorded in parts per million from tetramethylsilane using the central peak of deuteriochloroform ($^{\text{TM}}$ 77.00 ppm) or DMSO ($^{\text{TM}}$ 40.45 ppm) as the internal standard. All ^{13}C spectra were obtained with complete proton decoupling. IR spectra were recorded on a Thermo Scientific Nicolet 6700 PT-IR from thin films and are reported in reciprocal centimeters (cm^{-1}). High resolution mass spectra were performed by the Centre régional de spectroscopie de masse de l'Université de Montréal. The procedure for the synthesis of 2-nitro-9,10-phenanthrenequinone **2** was adapted from a protocol described by Schmidt ³⁶. The procedure for the synthesis of 2-amino-9,10-phenanthrenequinone **3** was adapted from the protocol described by McMaster and Wobus³⁷.



- 2-nitro-9,10-phenanthrenequinone (**2**)

9,10-phenanthrenequinone **1** (5.0 g, 24 mmol) was suspended in reagent grade nitric acid (50 mL) and was heated at 130°C for 20 minutes to afford a dark red solution. CAUTION: this manipulation must be performed in a well ventilated fume hood as red fume emanates from the flask. The solution was carefully poured over ice cold water (760 mL) and the yellow precipitate that formed was filtered and washed with ice cold water. The collected yellow solid was suspended in pure ethanol (120 mL) and the mixture was heated to reflux. The mixture was filtered and the solid was washed with cold ethanol. The golden yellow solid was recrystallized in boiling acetic acid (400 mL) to afford 2-nitro-9,10-phenanthrenequinone **2** as an orange

crystalline solid (5.4 g, 45%): m.p. 261-263°C; Rf 0.31 (35% EtOAc/hexanes). The proton spectra was identical to literature ³⁸: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.63 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.59 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.50 (dd, *J* = 8.8, 2.6 Hz, 1H), 8.41 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.11 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.86 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.67 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ 177.7, 176.9, 147.3, 140.7, 135.3, 133.3, 132.4, 132.1, 130.9, 129.2, 128.5, 126.3, 125.7, 122.8; IR (neat) 3112, 3089, 1671, 1586, 1522, 1449, 1342, 1284; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₇NO₄: 253.0375 (M), found: 276.0267 (M+Na)⁺.

- 2-amino-9,10-phenanthrenequinone (3)

Sodium hydrosulfite (85%, 20.8 g, 95.6 mmol) was added portionwise to a 65°C solution of 2-nitro-9,10-phenanthrenequinone **2** (5.0 g, 19.7 mmol) in 250 mL of 1.5N aqueous sodium hydroxide. The dark green solution was stirred at 65°C for 15 minutes, at which point the color turned to brown. The solution was then diluted with water (400 mL) and air was bubbled vigorously in the mixture for 15 minutes until a dark black precipitate was obtained. CAUTION: this manipulation must be performed in a well ventilated fume hood as dark fume emanates from the flask. The solid was filtered, washed with 1.5N aqueous sodium hydroxide, and recrystallized from boiling ethanol (100 mL) to afford the desired 2-amino-9,10-phenanthrenequinone **3** as a black crystalline solid (4.5 g, 90%): m.p. 197-200°C; Rf 0.26 (40% EtOAc/hexanes); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆)[†] δ 7.98 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.88 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.64 (ddd, *J* = 7.5, 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.30 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 0.9 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.92 (dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, 1H), 5.84 (s, 1H); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ 180.0, 179.9, 149.9, 137.3, 135.7, 132.0, 129.3, 129.1, 126.9, 125.9, 123.0, 122.9, 120.6, 113.1; IR

(neat) 3414, 3336, 3205, 1671, 1590, 1474, 1450, 1337, 1279; HRMS (ESI+) calcd for $C_{14}H_9NO_2$: 223.0633 (M), found: 224.0706 (M+H)⁺.

4.2.3.2 Grafting of 9,10-phenanthrenequinone on Black Pearls

In acetonitrile solvent (300 ml) was added, 18.6 mg (0.083 mmol), 93.0 mg (0.42 mmol) and 186.0 mg (0.83 mmol) of 2-amino-9,10-phenanthrenequinone (APQ, respectively 0.01, 0.05 and 0.1 equiv. compared to carbon), the solution was kept under stirring until complete dissolution of the amino derivative. Then, the same quantity of tert-butyl nitrite (1 equiv. compared to APQ) was added, the mixture was stirred for 15 min and 100 mg (8.33 mmol) of BP carbon was added. After 15 min, another 1 equiv. of tert-butyl nitrite, was added directly to the organic suspension. Finally, 30 min after carbon addition, the last 1 equiv. of tert-butyl nitrite was added to the mixture which was kept at ambient temperature for 24 hours. The reaction mixture was finally vacuum filtered on a nylon filtration membrane having a pore size diameter of 0.47 μ m (Pall) and the carbon powder washed by successive aliquots of acetonitrile, DMF, acetone and methanol and dried at 60°C.

The effect of washing on the PQ loading is causing a 15% loss (see ESI Figure S7). In the case of PQ adsorption on Black Pearls, exactly the same experimental procedure was followed using 9,10-phenanthrenequinone instead of its amino derivative and without the addition of tert-butyl nitrite. After 24 hours, the powder was filtered on a nylon filtration membrane having a pore size diameter of 0.47 μ m (Pall) and dried at 60 °C without any washing step.

4.2.3.3 Composite electrode preparation and electrochemical characterization

The working electrode consists of a composite electrode prepared by mixing, in a small volume of ethanol, the unmodified or modified activated carbons, acetylene black carbon, graphite and PTFE as binder in a 80:7.5:7.5:5 wt.% ratio until a homogenized paste-like consistency was obtained. The paste was cold rolled and a small square of approximately 0.25 cm^2 in size and 1.5 mg in weight was placed in a stainless steel grid (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector and was pressed for 60 s at 0.9 MPa. All the reported values of capacitance are expressed per gram of electrode including the active material, the conductive additive and the binder.

A three-electrode configuration was used in a one-compartment cell for the electrochemical characterization of the single activated carbon electrode. The counter electrode consists of a $20 \times 60 \text{ mm}$ piece of carbon paper (Spectracarb 2050A-6060) placed at 20 mm of the working electrode. The KOH (1M) electrolyte was degassed under nitrogen at room temperature. All potentials are referred to Hg/HgO (1M KOH) reference electrode placed at 5 mm of the working electrode. Prior to any measurement, the working electrode was dipped in the electrolyte for 15 min in order to allow the electrolyte to impregnate the electrode porosity. Cyclic voltammetry and charge/discharge cycling were carried out using a VMP3 multi-potentiostat (BioLogic) and the electrochemical setups were controlled with EC-Lab software. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using a TG/DTA6200 from Seiko Instruments. Samples of typically 10 mg were placed in Pt pans and heated from 25 to 900°C at 5°C min^{-1} , under flowing N_2 atmosphere, 10 mL min^{-1} . Adsorption isotherms were measured using an Autosorb-1 instrument (Quantachrome Instrument, USA). The specific surface area of the carbons was characterized using nitrogen at 77 K. The volume of gas adsorbed for relative pressures ranging from 1×10^{-6} to 1 was recorded.

4.2.3.4 X-ray photoelectron spectroscopy

XPS data have been collected on carbon powders using a Kratos Ultra Axis spectrometer. The X-ray source is Mg K α working at 1253.6 eV and the spot size 0.7 mm \times 0.3 mm. The sample powders were dispersed onto an adhesive carbon film. The data were collected at room temperature and typically the operating pressure in the analysis chamber was kept below 10^{-9} Torr. XPS survey spectra were recorded with a pass energy of 160 meV, and the core level spectra were recorded with a pass energy of 20 meV. Core level spectra were used to evaluate the atomic concentration of the species present at the surface of the samples. Data analyses were performed with the CasaXPS-Kratos software, where every spectrum was corrected according to C 1s at 284.5 eV (C sp² graphite like carbon). U2 Tougaard and Shirley-type background associated with mixed Gaussian–Lorentzian product function were used to describe the shape of C 1s, O 1s and N 1s core level peaks.

4.2.3.5 Transmission electron microscopy

The crystal size, morphology of the samples was studied using transmission electron microscopy (TEM). The Energy Dispersive Analysis and High Resolution Electron Microscopy observations were performed at room temperature on 200 kV JEOL 2010 FEG electron microscopes (tilt \pm 42°) equipped with an EDS (Energy Dispersive Spectrometer, Si/Li detector) EDAX and fitted with double tilt sample holder. For sample preparation for TEM observations diluted suspensions of carbon nanomaterials in ethanol were sonicated for a few minutes to allow as much as possible the observation of small “independent” nano objects. The small flakes of the suspension were deposited on a holey carbon film, supported by a nickel grid. The chemical

composition of the observed samples was determined by EDS analysis (general on selected areas and point analysis).

4.2.4 Results and discussion

One aim of this project is to demonstrate the grafting of 9,10-phenanthrenequinone (PQ) on Black Pearls (BP) carbon by spontaneous reduction of the corresponding in-situ generated diazonium ions. PQ-modified carbon powders were also prepared by adsorption of PQ molecules for which PQ molecules are immobilized at the carbon surface through weak (eg. π - π) interactions. On the other hand, grafting allows the formation of a covalent bond between the molecule and the substrate. The potential advantage of grafting on the stability of the electrodes upon cycling in 1M KOH electrolyte was investigated. N_2 adsorption isotherm, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the modified carbon materials. The loading of PQ molecules on the carbon surface was evaluated using thermogravimetric analyses (TGA) and cyclic voltammetry. TGA measurements were also used to verify the thermal stability of the adsorbed and grafted layer.

4.2.4.1 Materials characterization

- N_2 adsorption isotherms

Figure 1 shows the nitrogen adsorption isotherm for unmodified, PQ-adsorbed and PQ-grafted BP carbon powder. The three plots present the pattern of mixed type I and type II isotherms for low and high relative pressure (P/P_0), respectively ³⁹.

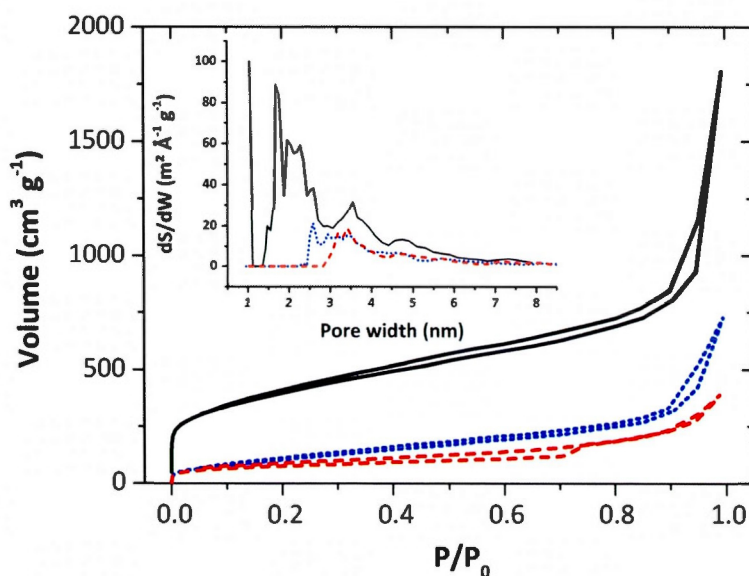


Figure 1. N_2 adsorption isotherms of unmodified BP (solid black), PQ-adsorbed (dotted blue) and PQ-grafted BP (dashed red) modified with 0.1 equiv. of PQ and APQ, respectively. Inset: Pore size distribution (dS/dW , $d(\text{surface area})/d(\text{pore size})$) of unmodified BP (solid black), PQ-adsorbed (dotted blue) and PQ-grafted BP (dashed red) modified with 0.1 equiv. of PQ and APQ, respectively.

The unmodified BP carbon powder displays a remarkable adsorbed volume at low P/P_0 , characteristic of an extended microporous structure. In the intermediate P/P_0 range, a sloped plateau is observed which is due to a contribution from the outer surface, generally related to the adsorption in the mesopores. Finally, a small hysteresis between the adsorption and desorption branches of the isotherm can be seen near the maximum relative pressure (between 0.9 and 1), which depicts mesoporous like behaviour¹⁷. Both adsorption and grafting induces a major drop of the adsorbed volume at low relative pressure. It has been previously shown that the behaviour within this P/P_0 range depends on the quantity of molecules at the carbon surface¹⁷. Indeed, the immobilization of organic

molecules affects drastically the microporous structure and the specific surface area. N₂ adsorption isotherms allow the determination of the BET surface area.

	Conc. precursor ^a Equiv.to carbon	S _{BET} m ² g ⁻¹	Weight loss wt. %	Sub. weight loss wt. %	Loading PQ ^a wt. %	C _{total} F g ⁻¹	C _{PQ} ^a F g ⁻¹	C _{DL} ^b F g ⁻¹
Unmodified	-	1395	8	-	-	101	-	101
	0.1	420	22	20	21	249	179	70
Adsorption	0.05	813	21	18	19	231	161	70
	0.01	1114	9	9	10	169	86	83
	0.1	317	18	11	21	257	174	83
Grafting	0.05	680	10	9	11	185	95	90
	0.01	1293	7	-	6	134	49	85

Table 1. Reaction conditions and specific surface areas, TGA weight loss, subtracted weight loss and loadings of unmodified BP, PQ-adsorbed and PQ-grafted carbons. All values are expressed per gram of active material. ^a Precursors are PQ for adsorption and APQ for grafting. ^b Loadings and C_{PQ} are estimated from integrating anodic peak in cyclic voltamograms in 1M KOH at a scan rate of 10 mV s⁻¹, ^b C_{DL} is evaluated by subtraction of C_{PQ} from C_{total}

The grafting and the adsorption of PQ by using 0.01 equiv. of the precursors induce a decrease of the BET surface area from 1500 to 1293 and 1114 m² g⁻¹, respectively (Table 1). Increasing the quantity of PQ molecules at the carbon surface leads to further decrease of the BET surface area (Table 1). This observation is in good agreement with previously reported results on BP carbon powder modified with anthraquinone ¹⁷ and lower surface area Vulcan carbon powder modified with 4-nitrophenyl groups by spontaneous reduction of the corresponding diazonium cations ⁴⁰. The inset of Figure 1 presents the pore size distribution of the unmodified

carbon BP, PQ-adsorbed and PQ grafted carbon BP. In the case of unmodified BP, one can observe a majority of micropores (<2 nm) and a significant quantity of mesopores (between 2 and 5 nm). Following grafting and adsorption of PQ molecules, a complete disappearance of the micropores (<2 nm) is noticed. Nevertheless mesopores are still present between 2.5 and 5 nm for the adsorbed powder and between 3 and 5 nm for the grafted one. This is directly related to the important decrease in specific BET surface area. These results on the influence of surface modification on the pore texture of BP carbon powder are in good agreement with previous studies dealing with anthraquinone and catechol-modified carbon powders^{17,18}.

- Transmission electron microscopy

Low and high resolution images were recorded using conventional TEM techniques. Figure 2 shows representative images for the unmodified Black Pearls carbon.

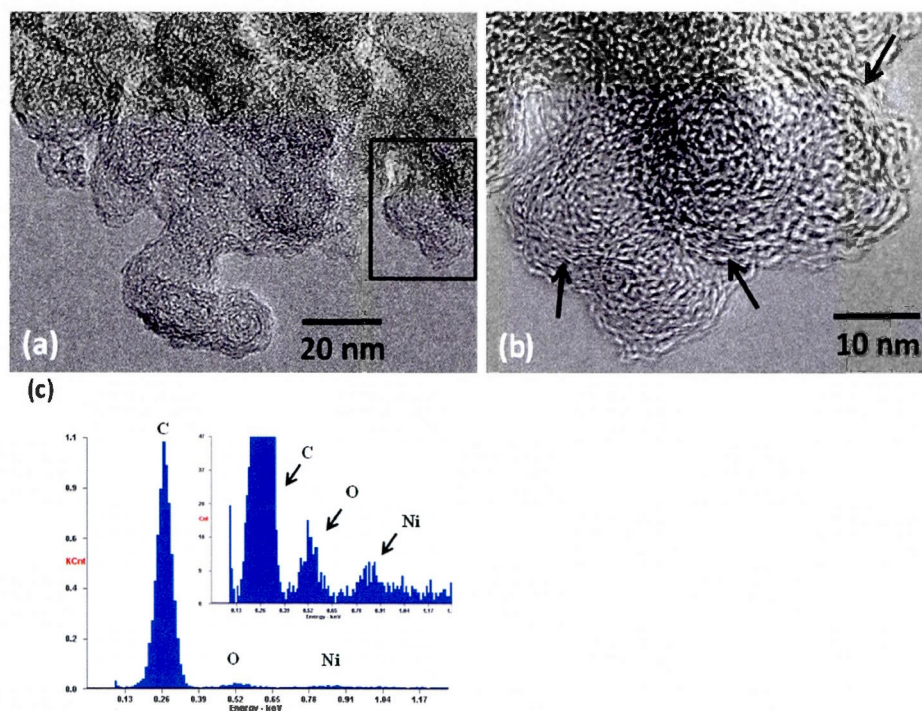


Figure 2. a) TEM image of unmodified BP, b) Enlargement of the black square of Figure 2a where the typical contrasts of the carbon multilayers stacking are clearly evidenced (pointed by black arrows) and c) Unmodified BP EDS spectra, Ni contributions comes from the Ni grid supporting the sample

BP carbon surface is highly oxidized as shown by XPS atomic surface concentration measurements (*vide infra*). The classical contrasts of the BP resulting from the stacked parallel carbon multilayers of graphitic sheets are partially blurred by oxygenated functionalities amorphous structure surrounding the grains. However, on the high resolution image presented in Figure 2b these classical contrasts can be evidenced (see black arrows in Figure 2b). On the PQ-grafted BP observations (Figure 3), even high resolution does not allow to visualize such contrasts. All images are typical of amorphous phases.

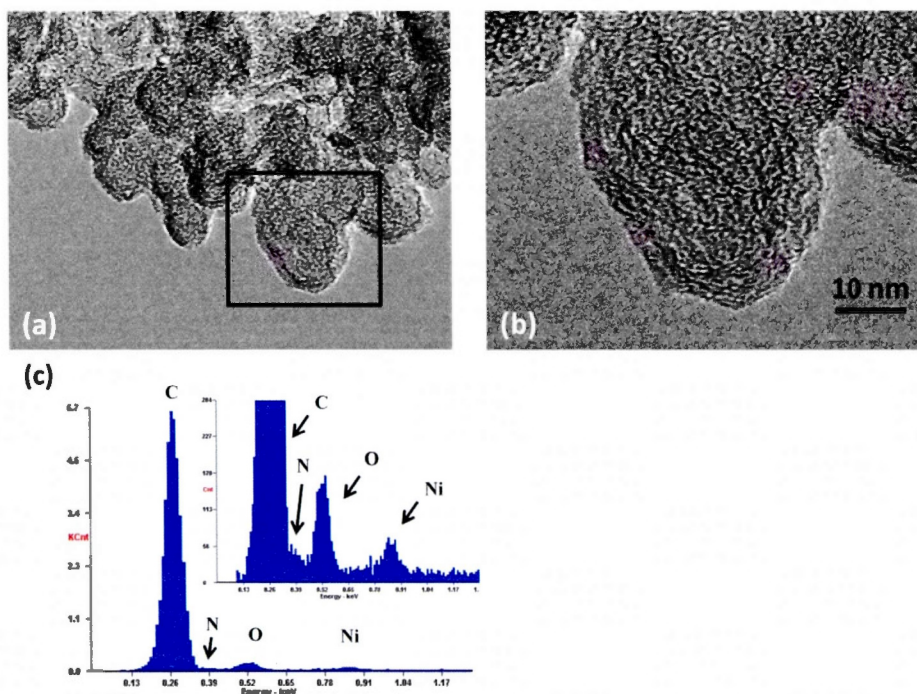


Figure 3. a) TEM image of PQ grafted BP, b) Enlargement of the black square of Figure 3a. Here, contrary to the unmodified BP images (Figure 2), even at high magnification the typical contrasts of the carbon multilayers stacking cannot be evidenced and c) PQ grafted BP EDS spectra, in addition to the C and O characteristic peaks a N peak is clearly evidenced and the Ni peak comes from the Ni grid supporting the sample

Probably here, the thickness of the PQ-grafted layer would be sufficient to hide the carbon structure. EDS measurements coupled to these observations are presented in Figures 2c and 3c. On the unmodified BP, C and O characteristic peaks are observed while on the grafted BP an additional N peak is clearly evidenced (see enlargement in inset in Figure 3c). This peak could be related to the formation of azo linkage which arises from a side reaction of diazonium ions with the carbon surface and is frequently used as indirect proof

of grafting⁴¹. On both samples, a Ni peak resulting from the nickel grid contribution can also be observed.

- X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Unmodified, adsorbed and grafted BP powders were characterized by XPS. The survey spectra (See ESI Figure S9) show the presence of C 1s (285 eV), O 1s (533 eV) peaks. An additional N 1s (400 eV) is seen for the PQ-grafted BP powder. Furthermore, core level spectra were recorded for the three samples and the results are depicted in Figures 4, 5 and 6.

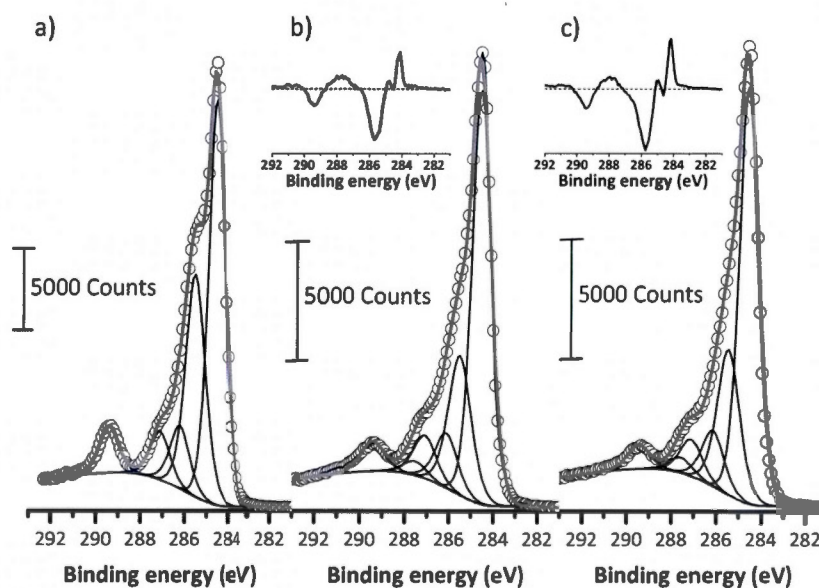


Figure 4. C 1s core level spectra of (a) unmodified BP, (b) PQ-adsorbed and (c) PQ-grafted BP modified with 0.1 equiv. of PQ and aminoPQ respectively. The inset presents the subtracted signal obtained by difference between PQ-adsorbed or PQ-grafted spectra and unmodified BP spectra.

C 1s region. The curve-fitting of the C 1s core spectrum of carbon powder is not straightforward due to the multitude of oxygenated functionalities that are potentially present at its surface ⁴². Figure 4 displays the C 1s core level spectra of unmodified, PQ-adsorbed and PQ-grafted BP powders modified with 0.1 equiv. of PQ and aminoPQ respectively. The C 1s spectra exhibit the typical shape of carbon powder with a main component at 284.5 eV which is assigned to sp² C-C bonds in graphite-like carbon ⁴³⁻⁴⁷ and a tail which extends to higher binding energies attributed to the contribution of surface oxides ⁴⁸. Hence, in addition to the graphitic peak at 284.5 eV, four components are necessary to fit the C 1s spectrum of unmodified BP powder (Figure 4a). The component centered at 285.4 eV can be attributed to carbon atoms attached to oxidized carbon atoms also called β -carbon ⁴⁹⁻⁵². The peaks located at 286.1, 287.0 and 289.4 represent C-OH and/or C-O-C ^{44, 46, 47, 53-55}, C=O ^{48, 54} and COOH ^{56, 57} contributions, respectively.

Some noticeable changes of the C 1s spectrum are clearly observed following both adsorption and chemisorption of PQ (Figures 4b and 4c). Firstly, the COOH contribution at 289.4 eV decreases. Secondly, the shoulder on the main peak at about 285.4 eV attributed to β -carbon vanishes. Thirdly, a new contribution appears at approximately 287.5 eV. These changes become more apparent when the spectra are overlaid (See ESI Figure S11) and even more obvious in the difference spectra (Inset of Figure 4b and 4c). The decrease of the COOH contribution at 289.4 eV is due to the decarboxylation of the carboxylic functionalities present at the carbon surface during the reduction of the diazonium cations and subsequent grafting ⁴⁰. The loss of β -carbon contribution is consistent with the decrease of oxygen surface atomic concentration (Table 2). This lower oxygen content of PQ-modified BP at the carbon surface relative to pristine BP powder has already been highlighted by Toupin and Bélanger in their work on the grafting of 4-nitrophenyl groups on

Vulcan carbon⁴⁰. The increase of the contribution at 284.1 eV is only clearly detectable in the difference spectra and is due to the presence of phenanthrenequinone molecules at the surface. This is also demonstrated by the small peak at 287.5 eV in the curve fitted C 1s spectra (Figure 4b and 4c) and the difference spectra (inset of Figure 4b and 4c) which can be assigned to the presence of PQ adsorbed moieties^{49, 58-62}.

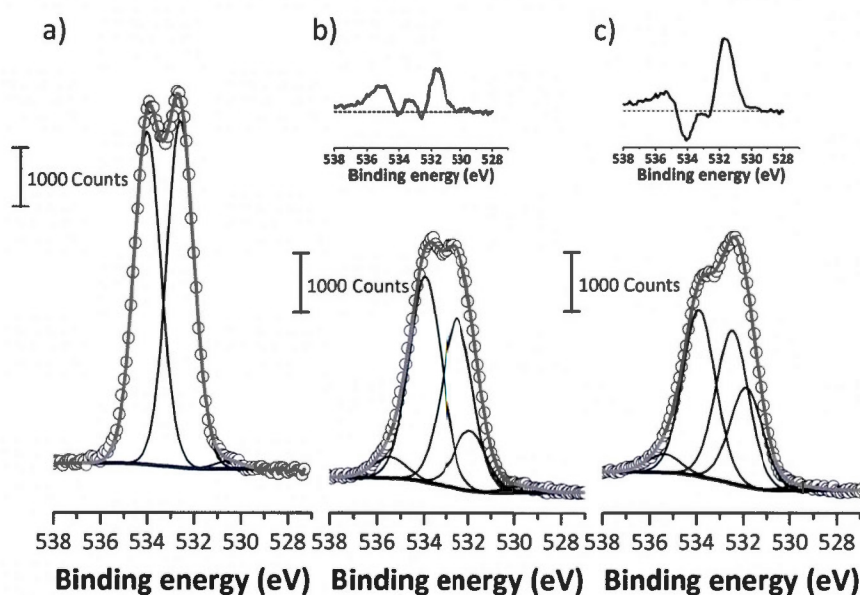


Figure 5. O 1s core level spectra of (a) unmodified BP, (b) PQ-adsorbed and (c) PQ-grafted BP modified with 0.1 equiv. of PQ and aminoPQ respectively. The inset presents the subtracted signal obtained by difference between PQ-adsorbed or PQ-grafted spectra and unmodified spectrum.

O 1s region. The influence of surface modification on the O 1s core level spectra is shown in Figure. The spectrum of unmodified BP powder (Figure 5a) shows two main components at 532.6 and 534.0 eV corresponding to the C=O^{40, 43, 47, 57, 63} and C-OH^{40, 46, 50, 55, 64, 65} bonds respectively. A third

component located at 530.5 eV can be assigned to surface pollution. After adsorption and grafting (Figure 5b and 5c) two additional peaks observed at 531.9 and 535.4 eV are related to the presence of quinone functionalities^{43, 57, 62, 66, 67} and O₂ or water adsorption, respectively. The presence of those supplementary peaks is in good agreement with the addition of the quinoid component at 287.7 eV in the C 1s spectrum (Figure 4c) and is consistent with the adsorption and the grafting of PQ moieties at the carbon surface.

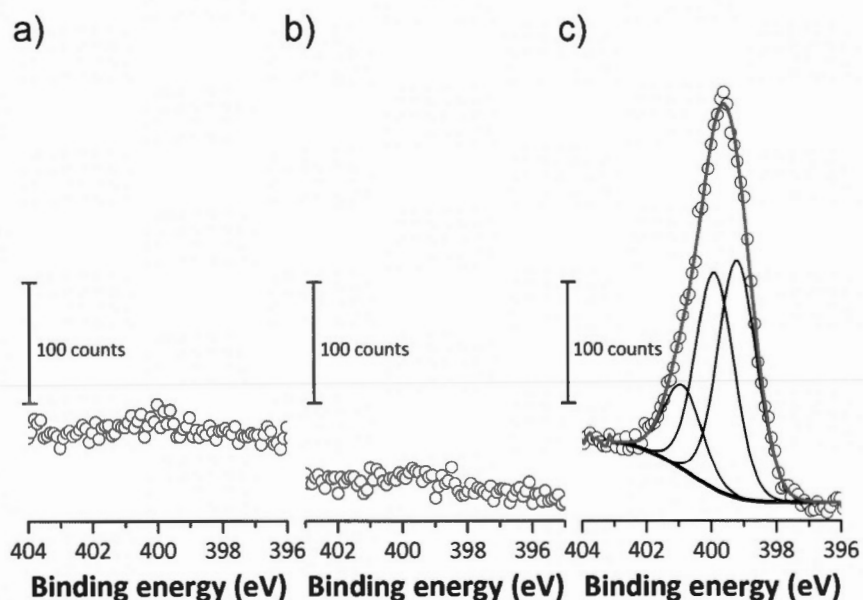


Figure 6. N 1s core level spectra of (a) unmodified BP powder, (b) PQ-adsorbed and (c) PQ-grafted BP powder modified with 0.1 equiv. of PQ and aminoPQ, respectively

N 1s region. Figure 6 displays the N 1s core level spectra of unmodified BP, PQ-adsorbed and PQ-grafted BP powder. No trace of nitrogen was detected for the unmodified or the adsorbed samples (Figures 6a and 6b). For the PQ-grafted sample, the presence of nitrogen at the carbon surface (Table 2) is observed as is the case for grafting by reduction of diazonium ions. The

absence of a tert-butyl nitrite component at 404 eV⁵⁸ and characteristic peaks for unreacted diazonium groups at 403.6 and 405.1 eV⁶⁸ imply a complete transformation of tert-butyl nitrite and decomposition of the diazonium ions. The three components used to fit the N 1s spectrum of PQ-grafted powder are located at 399.2, 399.9 and 401.0 eV. The first peak (399.2 eV) corresponds to amine groups of aminoPQ molecules that have not reacted with tert-butyl nitrite^{58, 68-70}. Simple adsorption of 2-aminophenanthrenequinone (APQ) molecules at the carbon surface was done to confirm this attribution (See ESI Figure S10). The N 1s spectrum of APQ-adsorbed BP powder shows a strong component at 399.0 eV attributed to the amine group. The second contribution (399.9 eV) is assigned to an azo linkage of the C-N=N-C type with the graphitic aromatic surface^{40, 41, 71} which is formed during grafting by spontaneous reduction of diazonium cations. This frequently observed contribution is due to a reaction which involves the coupling of the diazonium ions in ortho of an oxygenated functionality of the phenolic type and results in the formation of an azo bridge of the C-N=N-C type with the graphitic aromatic surface⁷¹. Finally the third component at 401.0 eV is attributed by amide linkage due to peptidic coupling between the amine functionalities in the aminoPQ molecules and carboxylic groups present at the carbon surface^{48, 57, 72, 73}. However, it should be noted that such reaction usually requires a coupling agent⁴⁸.

	% at. C 1s	% at. O 1s	% at. N 1s
Unmodified BP	88.1 \pm 0.07	11.9 \pm 0.07	-
PQ-adsorbed BP	90.3 \pm 0.06	9.7 \pm 0.06	-
PQ-grafted BP	89.7 \pm 0.07	9.4 \pm 0.06	0.9 \pm 0.02

Table 2. Surface composition and atomic % concentration of C, O and N obtained from the XPS core level spectra for unmodified BP, PQ-adsorbed and PQ-grafted BP powders modified with 0.1 equiv. of PQ and aminoPQ, respectively

In summary, the evolution of oxygen contribution as seen in the C 1s and the O 1s core level spectra confirmed the formation of a PQ film onto the BP carbon surface.

- Thermogravimetric analyses (TGA)

Thermogravimetric analyses measurements were conducted to estimate the PQ loading and to evaluate the thermal stability of the grafted and adsorbed layers. Figure 7 presents the evolution of the weight loss as a function of the temperature for unmodified, adsorbed and grafted carbon powders.

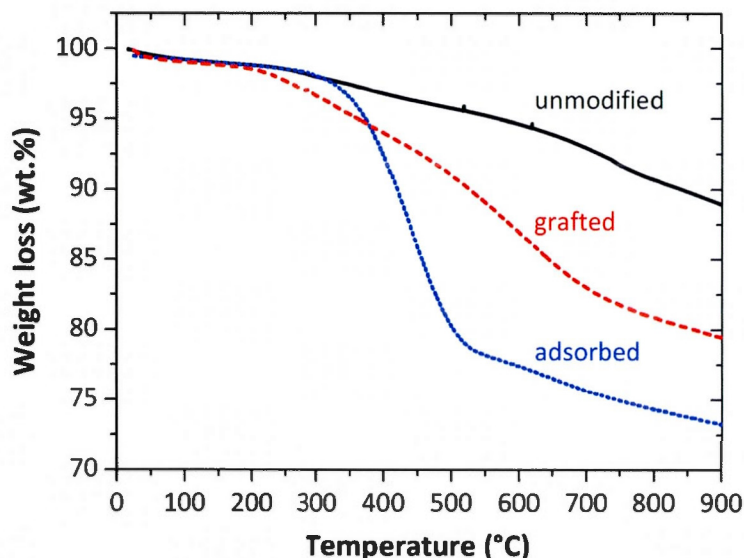


Figure 7. Thermogravimetric analysis curves performed under nitrogen at a temperature rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ for unmodified BP (solid black) ; PQ-adsorbed BP with 0.1 equiv. of PQ (dotted blue) and PQ-grafted BP (dashed red) with 0.1 equiv. of APQ.

The measurements were performed under nitrogen atmosphere. Differences in the shape of the three thermograms can be noticed. Unmodified carbon is characterized by a monotonous decrease up to 700°C at which temperature the mass loss becomes slightly more abrupt. This behavior is consistent with that observed for Vulcan carbon⁷⁴ albeit the total mass loss at an arbitrary selected temperature of 900°C is slightly larger for BP carbon due to its larger surface area in comparison to Vulcan. The mass loss could be attributed to the departure of oxygen functionalities present at the carbon powder surface⁷⁵. All the weight loss values presented in Table 1 are determined at 700°C and are average values from three measurements. In the case of the adsorbed carbon powder, one can observe a clear and rapid transition centered around 450°C and corresponding to a weight loss of 22 wt. % which can be attributed to the departure of adsorbed PQ molecules. Interestingly, the desorption of

adsorbed PQ molecules occurs at a slightly higher temperature on highly porous BP than on carbon onions²². In the case of PQ-adsorbed BP powder, the single peak for PQ molecules desorption on the derived thermogram (see ESI S8) allows to use the Redhead method to calculate the activation energy of desorption E_{des} ⁷⁶. The value of -2.2 eV obtained with PQ-adsorbed BP is slightly higher than that reported (-1.8 eV) in the case of PQ adsorption on carbon nano-onions¹³, using the same approximation. This difference could be due to the presence of a large concentration of oxygen functionalities of BP which stabilize the PQ molecules at its surface. For the grafted carbon powder the weight loss is spread in wider temperature range. The fact that a weight loss is observed from 200°C, whereas it appears at 320 °C in the case of adsorption, has not yet been elucidated. The grafted molecules departure persists to a temperature up to 700 °C indicating that the molecules are more strongly bonded to the carbon surface than the adsorbed ones and that more energy is needed to desorb them.

- Estimation of PQ loading

Figure 8 displays the cyclic voltammograms of (a) PQ-adsorbed and (b) PQ-grafted BP electrodes modified with different concentration of PQ and aminoPQ precursors in 1M KOH at a scan rate of 10 mV s⁻¹.

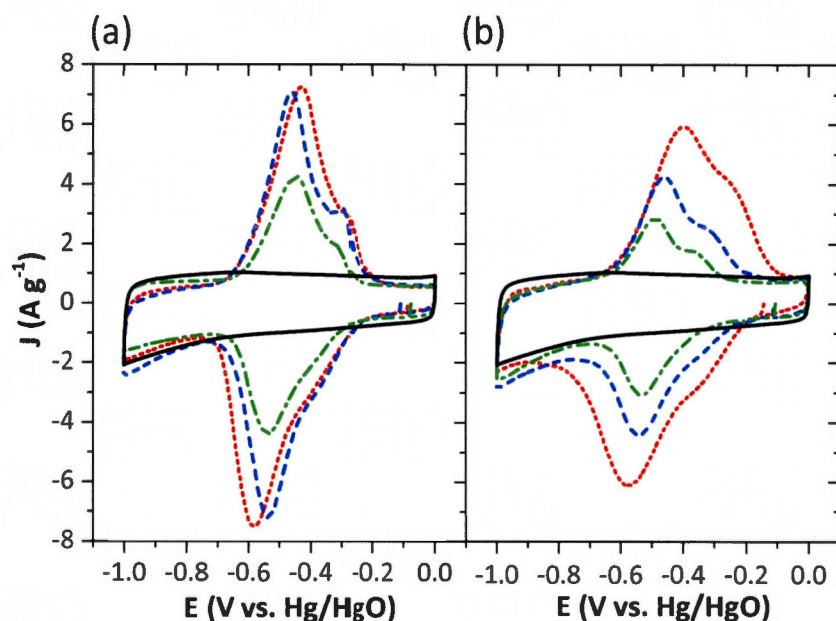
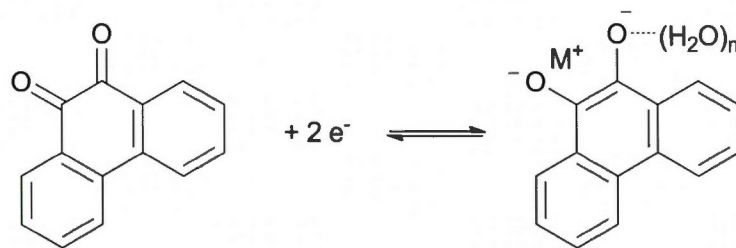


Figure 8 Cyclic voltammograms in 1M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} of unmodified BP electrode (solid black) and (a) PQ-adsorbed and (b) PQ-grafted BP electrodes modified with $(-\cdot-)$ 0.01, $(--)$ 0.05 and (\cdots) 0.1 equiv. of the precursor.

The cyclic voltammogram of the unmodified carbon (black line) presents a nearly rectangular shape characteristic of purely capacitive electrode material³. For both PQ-grafted and PQ-adsorbed electrode, two additional redox waves appear at about -0.6 and -0.3 V vs. Hg/HgO corresponding to the redox reaction:



Scheme 1. Redox reaction of 9,10-phenanthrenequinone in alkaline electrolyte where the charges of the dianionic reduced form are compensated by hydrogen bonds and/or M^+ alkaline cations (eg. K^+ or Na^+)

The reason for the observation of two set of redox waves is unclear but it could be due to adsorption or grafting on different sites of the carbon. The peak-to-peak potential separation (ΔE_p) between the anodic and cathodic peaks evaluated for Figure 8 is equal to 176, 82 and 44 mV for the samples grafted by using 0.1, 0.05 and 0.01 equiv. of amine compared to 151, 73 and 90 mV for the adsorbed electrodes respectively. For high surface coverage ΔE_p values are larger for PQ-grafted BP electrodes, whereas the opposite trend is observed for lower loading. It is interesting to observe that the concentration of PQ precursors does not have an impact on the position of cathodic (E_C) and anodic peak (E_A) in the case of adsorption, whereas a shift towards higher potential for E_A and lower potential for E_C is noticed for the grafted samples as the concentration of amine precursors increases. The PQ loading can be estimated from the integration of the anodic peak in cyclic voltammetry and the results for adsorption and grafting are reported in Table 1. In the case of grafting (Figure 8b), a monotonous increase of the Faradaic peak area is observed when the quantity of amine precursor is increased. The presence of PQ molecules brings a Faradaic contribution to the total capacitance which can reach a value more than two times larger than one found for a classical unmodified carbon

electrode (257 C g^{-1} for PQ-grafted with 0.1 equiv. of amine against 101 C g^{-1} for unmodified BP). The same trend is followed by the adsorbed samples. However one can notice that there is little variation between the samples modified with 0.1 and 0.05 equiv. of PQ. A concentration of 0.05 equiv. of PQ precursors would be enough to saturate the carbon surface with PQ adsorbed molecules.

A good correlation is found between the loading estimated from electrochemistry measurements and the weight loss in TGA (Table 1) which confirms that our estimation of the quantity of either adsorbed or grafted PQ molecules at the carbon surface is accurate. However, It is important to notice that when the mass loss on the unmodified BP is taking into account, by subtracting the unmodified carbon from that of the PQ-grafted carbon, this induces an important underestimation of the PQ loading compared to the value obtained from electrochemistry (Table 1) which proves that the spontaneous reduction of in-situ generated diazonium ions has an influence on the carbon surface oxygenated functionalities⁴⁰. On the other hand, subtracted and raw thermograms of PQ-adsorbed BP powder give very similar values since at 450°C the BP is not yet degraded (Table 1). The theoretical maximum surface coverage of PQ molecules monolayer is equal to $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ considering that all molecules are in parallel orientation with the substrate (See ESI). Considering a specific surface area of $1395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the theoretical mass loading expressed in mol g^{-1} is about 2.5 mmol g^{-1} . In our case, the mass loading is equal to 1.0 mmol g^{-1} for the highest coverage (Table 1), i.e. only 40% of the theoretical value. This result would imply that the entire specific surface area is not accessible for grafting. Indeed, Table 1 shows an important decrease of S_{BET} even for low concentration of grafted molecules blocking partially the microporosity of BP carbon. At this point it would be interesting to compare those results with that obtained with non-porous carbons. In the case of PQ molecules adsorption on carbon nano-ions,

taking into account a specific surface area of $520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the theoretical mass loading is 0.9 mmol g^{-1} . Experimentally, mass loadings of 0.5 mmol g^{-1} can be obtained¹³ which is closer to the theoretical value since carbon nano-onions present no microporosity.

The blocking of the carbon porous texture caused by the addition of molecules at its surface, either using adsorption or grafting, is in good agreement with that observed following grafting of nitrophenyl⁴⁰, catechol¹⁸ and anthraquinone¹⁷ on porous carbon. From the cyclic voltammograms (Figure 8) one can remark that the effect of adsorption and grafting on the capacitive behaviour of modified electrodes is slightly different. Within the capacitive range (between 0 and -0.2 V) the double layer capacitance of adsorbed electrodes is lower than that of the grafted electrodes (1). This suggests that the preferential sites are different for grafting and adsorption. McDermott and McCreery have showed that PQ adsorption on carbonaceous substrates depends on an electronic effect such as an electrostatic attraction between the adsorbate and partial surface charges, rather than a specific chemical effect²⁹. PQ molecules would adsorb at the micropores entrance which are known to be highly-defect sites. On the other hand oxygen functionalities present at the BP surface could be preferential reaction sites for grafting⁴⁰ as demonstrated by XPS and TGA measurements (Figures 4, 5, 6 and 7).

- Electrochemical performance.

Figure 9 displays the evolution of the Faradaic capacity upon cycling at 2 A g^{-1} in 1M KOH for PQ-adsorbed and PQ-grafted electrodes. The results are expressed in

C g^{-1} (Figures 9a, b and c) and as a percentage relative to the value obtained for the first cycle (Figures 9d, e and f).

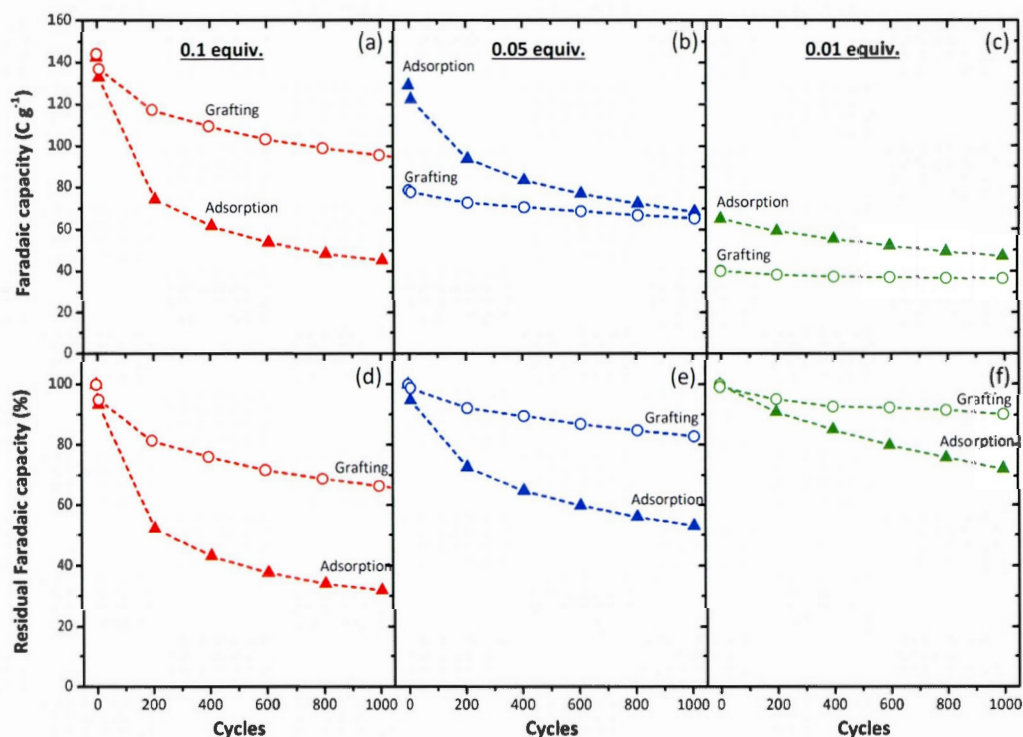


Figure 9. (a,b and c) Evolution of the Faradaic capacity of PQ-grafted (empty circles) and PQ-adsorbed electrodes (full triangles) modified with (a) 0.1, (b) 0.05 and (c) 0.01 equiv. of the precursor. (d, e and f) Evolution of the residual Faradaic capacity of PQ-grafted (empty circles) and PQ-adsorbed electrodes (full triangles) modified with (d) 0.1, (e) 0.05 and (f) 0.01 equiv. of the precursor.

With the highest concentration of precursors (Figure 9a), the Faradaic capacity of both adsorbed and grafted electrodes reaches almost the same value. However, for a lower precursor concentration (Figure 9b and 9c) adsorption allows to immobilize a larger amount of PQ molecules at the BP surface. For the two highest concentrations (0.1 and 0.05 equiv.) an abrupt loss of capacity is observed

during the first 200 cycles (Figures 9a and 8b). This decrease can be attributed to desorption of loosely bound PQ molecules from the carbon surface ¹². Figures 9a and 9b show that during the subsequent cycles, the decrease of the Faradaic capacity is much less important and after 1000 cycles, the Faradaic capacity of the grafted electrode can reach about 100 C g^{-1} . It should be noted that the total charge of this electrode (Figure 9a) after 1000 cycles, taking into account both Faradaic and double-layer contributions, is 180 C g^{-1} which is 1.8 times more than that of a pristine BP electrode (100 C g^{-1}). The electrodes modified with 0.01 equiv. of precursor (Figure 9c) exhibit a slightly different trend. The loss of capacity seems quasi-linear as a function of the number of cycles for the adsorbed electrode and the Faradaic capacity of the grafted electrode remains almost constant at about 40 C g^{-1} up to 1000 cycles. Figures 9d, 9e and 9f highlight the influence of the carbon modification method on the electrode cyclability. For the three concentrations of precursors, the residual Faradaic capacity after 1000 cycles is consistently higher for the grafted electrodes. For example, the Faradaic capacity of the grafted electrode modified with 0.1 equiv. of precursor (Figure 9d) remains 66 % of the initial value against 32 % for the adsorbed one. This demonstrates that grafting can improve the stability of modified electrodes compared to adsorbed ones pointing out the presence of a stronger bond between the molecules and the carbon surface (See ESI Figure S7).

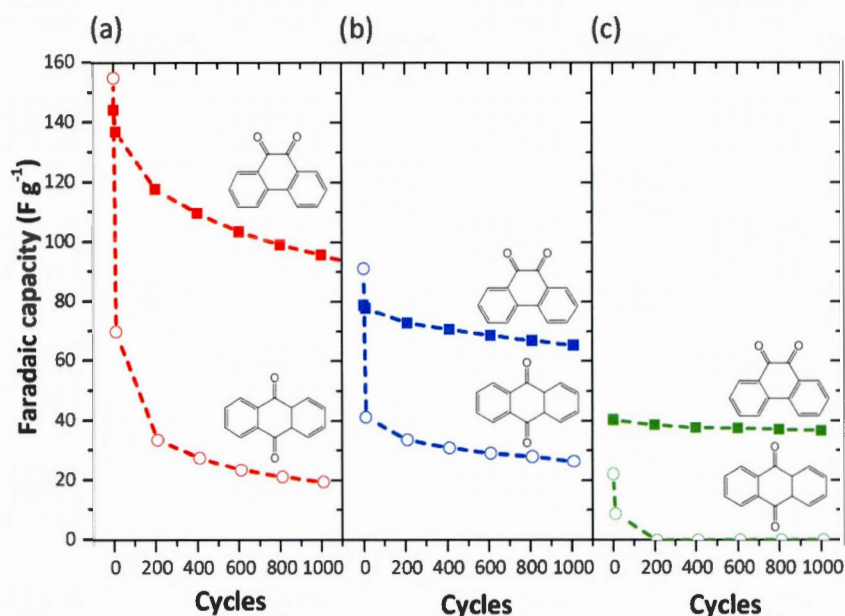


Figure 10. Evolution of the Faradaic capacity of AQ-grafted (empty circles) and PQ-grafted (full squares) BP electrodes modified with (a) 0.1, (b) 0.05 and (c) 0.01 equiv. of precursors.

The strategy of immobilization of organic molecules on carbon powder for the development of active electrode material of electrochemical capacitor has been widely studied and quinone-type molecules that have been tested include anthraquinone^{12, 15, 77}, catechol^{15, 18, 78}, 1,4,9,10-anthracenetetraone⁷⁹ and 1,4-naphthoquinone or 4,5-pyrenedione¹³. Obviously, the nature of the electroactive molecule and the electrolyte can have a significant impact on the stability potential window and the electrode cyclability. We have shown in a previous study that AQ-grafted electrodes suffer from poor stability in alkaline electrolyte²⁰. The electrochemical reduction of the quinone groups of anthraquinone at pH = 14 leads to the formation of a quinone dianion by a 2-electron process. This could result in repulsive electrostatic interactions

between the electrogenerated dianionic species and the negatively charged electrode surface, inducing the departure of soluble ungrafted reduced species from the carbon surface ³⁵. In this work, the stability of both PQ and AQ grafted electrodes was compared and the same grafting procedure was used.

Figure 10 shows the evolution of the Faradaic component of capacity upon cycling in 1M KOH for both PQ-grafted and AQ-grafted electrodes modified with three different concentrations of amine precursors. Obviously, the Faradaic capacity retention is superior for the PQ-grafted electrodes. It is noteworthy that for the AQ-modified electrode with 0.01 equiv. of amine (Figure 10c) the redox waves relative to the presence of anthraquinone molecules at the carbon surface have completely disappeared after 200 cycles. Thus, PQ-grafted electrodes present a good stability upon cycling, especially for lower loadings. This remarkable difference between AQ and PQ could be explained by a better grafting efficiency for PQ. Indeed, in the case of AQ we have shown previously that unreacted 2-aminoanthraquinone molecules remain in the carbon electrode after grafting which implies that the diazotization reaction is incomplete ²⁰. Also the proximity of the ketone functionalities in PQ could help to stabilize the molecule at the carbon surface.

4.2.5 Conclusions

High surface area BP carbon powder was successfully modified with 9,10-phenanthrenequinone by adsorption and grafting using spontaneous reduction of in-situ generated diazonium cations. Both strategies induce a blocking of the carbon porous texture and therefore a decrease of the specific surface area. Nevertheless the two modification approaches do not have the same impact on the carbon surface. XPS experiments highlight the change of the electronic state of surface carbon atoms following grafting. The decrease of

the oxygen concentration at the carbon surface following grafting and as observed by XPS could indicate that the oxygenated functionalities at the carbon surface preferential reaction sites for grafting. On the other hand, PQ adsorption depends only on electrostatic interactions ²⁹. The loading of PQ estimated by TGA and electrochemical measurements are in good agreement. The loading of PQ molecules at the carbon surface is higher in the case of adsorption. However, the PQ-adsorbed molecules suffer from a very poor stability upon cycling in alkaline electrolyte. The superior long-term stability of PQ-grafted electrodes provides indirect evidence for the formation of a covalent bond between the PQ molecules and the substrate. The much better stability in 1M KOH of PQ-grafted BP electrodes in comparison to AQ-grafted electrodes could be explained by the stabilization of the PQ molecules at the carbon surface due to the proximity of the two ketone groups.

4.2.6 Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for a Discovery Grant to DB and by “Le Ministère du Développement économique, de l’Innovation et de l’Exportation” (MDEIE) from the Québec government. NanoQAM is also acknowledged. ALC thanks French “Ministère des Affaires Etrangères” and “Ministère des Relations Internationales du Québec” for supporting the collaborative French-Québec PhD grant within the framework of the Frontenac program.

4.2.7 References

1. P. Poizot and F. Dolhem, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 2003-2003.

2. J. R. Miller and A. F. Burke, *The electrochemical society's interface*, 2008, **17**, 53-53.
3. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors : Scientific fundamentals and technological applications*, Plenum publishers, New York, 1999.
4. M. Winter and R. J. Brodd, *Chemical reviews*, 2004, **104**, 4245-4269.
5. M. Inagaki, H. Konno and O. Tanaike, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 7880-7903.
6. R. L. McCreery, *Chemical reviews*, 2008, **108**, 2646-2687.
7. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature materials*, 2008, **7**, 845-854.
8. P. Simon and A. Burke, *The electrochemical society's interface*, 2008, **17**, 38-38.
9. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog and R. Kotz, *Carbon*, 2005, **43**, 1303-1310.
10. A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 2006, **157**, 11-27.
11. L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard and J. Gaubicher, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 5379-5379.
12. G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4117-4122.
13. D. M. Anjos, J. K. McDonough, E. Perre, G. M. Brown, S. H. Overbury and Y. Gogotsi, *Nano Energy*, 2013, **2**, 702-712.
14. Z. Algharaibeh, X. Liu and P. G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 2009, **187**, 640-643.
15. Z. Algharaibeh and P. G. Pickup, *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 147-149.
16. K. Kalinathan, D. P. DesRoches, X. Liu and P. G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 2008, **181**, 182-185.
17. G. Pognon, T. Brousse and D. Bélanger, *Carbon*, 2011, **49**, 1340-1348.
18. G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila and D. Bélanger, *ACS applied materials & interfaces*, 2012, **4**, 3788-3796.
19. M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 2012, **82**, 250-256.
20. A. Le Comte, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 2014, **137**, 447-453.

21. D. M. Anjos, A. I. Kolesnikov, Z. Wu, Y. Cai, M. Neurock, G. M. Brown and S. H. Overbury, *Carbon*, 2013, **52**, 150-157.
22. S. M. Chathoth, D. M. Anjos, E. Mamontov, G. M. Brown and S. H. Overbury, *The journal of physical chemistry. B*, 2012, **116**, 7291-7295.
23. J. R. T. Johnsson Wass, E. Ahlberg, I. Panas and D. J. Schiffrin, *The journal of physical chemistry. A*, 2006, **110**, 2005-2020.
24. C. A. Hacker and R. J. Hamers, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 7689-7695.
25. A. Hermann, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, *The journal of physical chemistry. B*, 2005, **109**, 7928-7933.
26. T. Ishioka, T. Uchida and N. Teramae, *Analytica Chimica Acta*, 2001, **449**, 253-260.
27. W. G. Schmidt, K. Seino, M. Preuss, a. Hermann, F. Ortmann and F. Bechstedt, *Applied Physics A*, 2006, **85**, 387-397.
28. A. P. Brown and F. C. Anson, *Analytical Chemistry*, 1977, **49**, 1589-1595.
29. M. T. McDermott and R. L. McCreery, *Langmuir*, 1994, **10**, 4307-4314.
30. B. Sljukic, C. E. Banks, S. Mentus and R. G. Compton, *Physical chemistry chemical physics*, 2004, **6**, 992-992.
31. K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalaf and D. J. Schiffrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **564**, 159-166.
32. A. Sarapuu, K. Helstein, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, **8**, E30-E30.
33. K. Kano and B. Uno, *Analytical Chemistry*, 1999, **65**, 1088-1093.
34. D. Sun, L. Zhu, H. Huang and G. Zhu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, **597**, 39-42.
35. G. Jürmann, D. J. Schiffrin and K. Tammeveski, *Electrochimica Acta*, 2007, **53**, 390-399.
36. J. Schmidt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1903, **36**, 3726-3730.
37. L. McMaster and R. S. Wobus, *Journal of American Chemical Society*, 1931, **56**, 164-165.
38. R. A. Urbanek, S. J. Suchard, G. B. Steelman, K. S. Knappenberger, L. A. Sygowski, C. A. Veale and M. J. Chapdelaine, 2001, 1777-1793.
39. IUPAC, *Pure and applied chemistry*, 1985, **57**, 603-619.

40. M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, 2008, **24**, 1910-1917.
41. C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne and D. Bélanger, *Langmuir*, 1997, **13**, 6805-6813.
42. M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand and A. Shamiri, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, **89**, 143-151.
43. P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer and A. Jankowska, *Carbon*, 2002, **40**, 1521-1531.
44. H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, S. J. Choi and R. Ryoo, *Carbon*, 2002, **40**, 2673-2683.
45. J. E. Morris and K. Iniewski, *Nanoelectronic Device Applications Handbook*, CRC Press, 2013.
46. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine and C. Roy, *Applied Surface Science*, 2003, **217**, 181-193.
47. Y. Xie and P. M. A. Serwood, *Applied Spectroscopy*, 1989, **43**, 1153-1158.
48. E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher and C. Cougnon, *Electrochimica Acta*, 2013, **88**, 680-687.
49. P. Georgiou, J. Walton and J. Simitzis, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 1207-1216.
50. Y.-q. Wang, H. Viswanathan, A. A. Audi and P. M. A. Sherwood, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 1100-1107.
51. Y.-Q. Wang, F.-Q. Zhang and P. M. a. Sherwood, *Chemistry of Materials*, 1999, **11**, 2573-2583.
52. B. Xu, X. Wang and Y. Lu, *Applied Surface Science*, 2006, **253**, 2695-2701.
53. M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic and A. Dekanski, *Carbon*, 1997, **35**, 1047-1052.
54. K. Shibagaki and S. Motojima, *Carbon*, 2000, **38**, 2087-2093.
55. A. P. Terzyk, *Colloids and Surfaces A*, 2001, **177**, 23-45.
56. S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski and a. ŚwiąTkowski, *Carbon*, 1997, **35**, 1799-1810.
57. F. Vautard, H. Grappe and S. Ozcan, *Applied Surface Science*, 2013, **268**, 61-72.
58. S. Baranton and D. Belanger, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6961-6967.
59. C. U. Pittman Jr, W. Jiang, Z. R. Yue, S. Gardner, L. Wang, H. Toghiani and C. A. Leon, *Carbon*, 1999, **37**, 1797-1807.

60. P. M. a. Sherwood, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1996, **81**, 319-342.
61. M. Walczyk, a. Świątkowski, M. Pakuła and S. Biniak, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, **35**, 123-130.
62. J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai and W.-K. Yuan, *Carbon*, 2007, **45**, 785-796.
63. S. B. Idage, S. Badrinarayanan, S. P. Vernekar and S. Sivaram, *Langmuir*, 1996, **12**, 1018-1022.
64. M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa and R. G. Compton, *Carbon*, 2009, **47**, 2186-2193.
65. Y. Xie and P. M. A. Sherwood, *Chemistry of Materials*, 1990, **2**, 293-299.
66. D. Briggs and G. Beamson, *Analytica Chimica Acta*, 1993, **65**, 1517-1523.
67. A. Grondein and D. Bélanger, *Fuel*, 2011, **90**, 2684-2693.
68. J. Lyskawa and D. Bélanger, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 4755-4763.
69. B. W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser and M. Grunze, *Advanced Materials*, 2000, **12**, 805-808.
70. J. Lyskawa, A. Grondein and D. Bélanger, *Carbon*, 2010, **48**, 1271-1278.
71. M. Toupin and D. Bélanger, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 5394-5401.
72. T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff and L. C. Brinson, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 1290-1295.
73. S. S. C. Yu, E. S. Q. Tan, R. T. Jane and A. J. Downard, *Langmuir*, 2007, **23**, 11074-11082.
74. A. Grondein and D. Bélanger, *Carbon*, 2012, **50**, 4335-4342.
75. A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse and Bélanger, *Electrochemistry*, 2013, **81**, 863-866.
76. P. A. Redhead, *Vacuum*, 1962, **12**, 203-211.
77. M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 2012.
78. E. Lebègue, T. Brousse, O. Crosnier, J. Gaubicher and C. Cougnon, *Electrochemistry Communications*, 2012, **25**, 124-127.
79. S. Isikli and R. Díaz, *Journal of Power Sources*, 2012, **206**, 53-58.

4.2.8 Electronic supporting information

4.2.8.1 Characterization of the compounds by NMR and IR

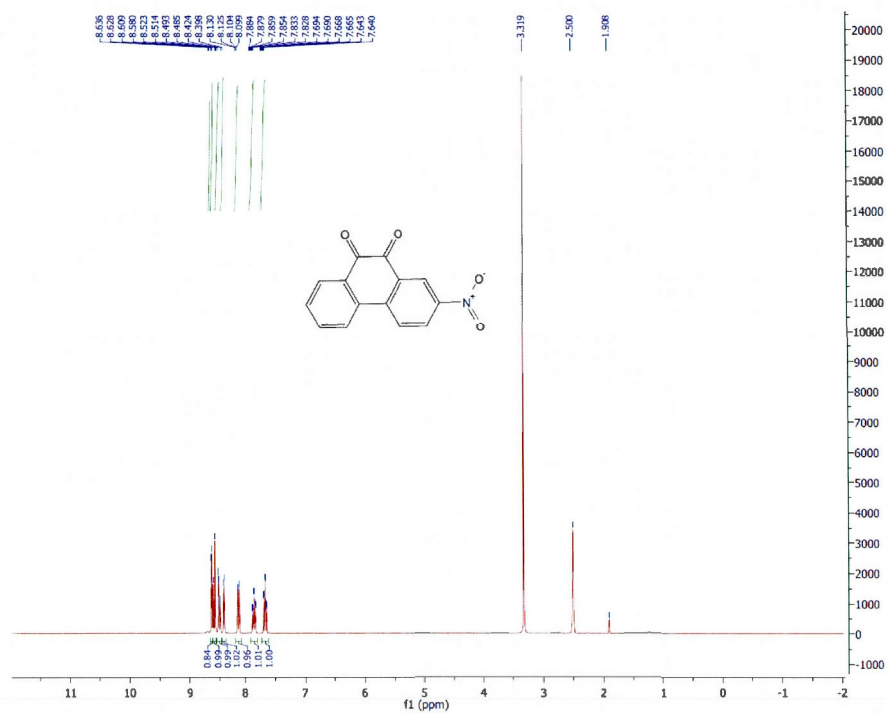


Figure S1. ^1H NMR spectrum of 2-nitro-9,10-phenanthrenequinone

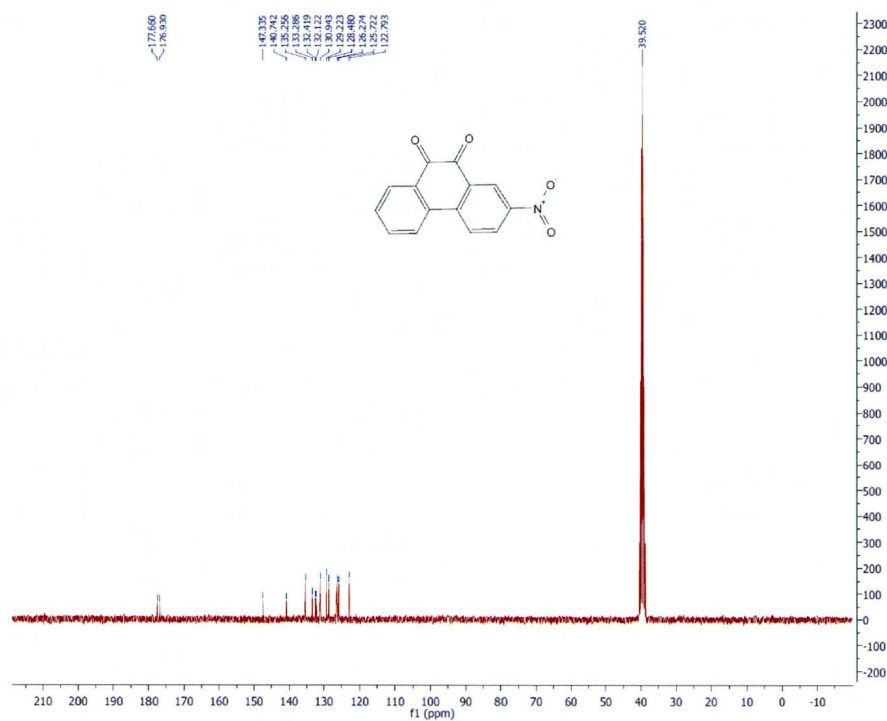
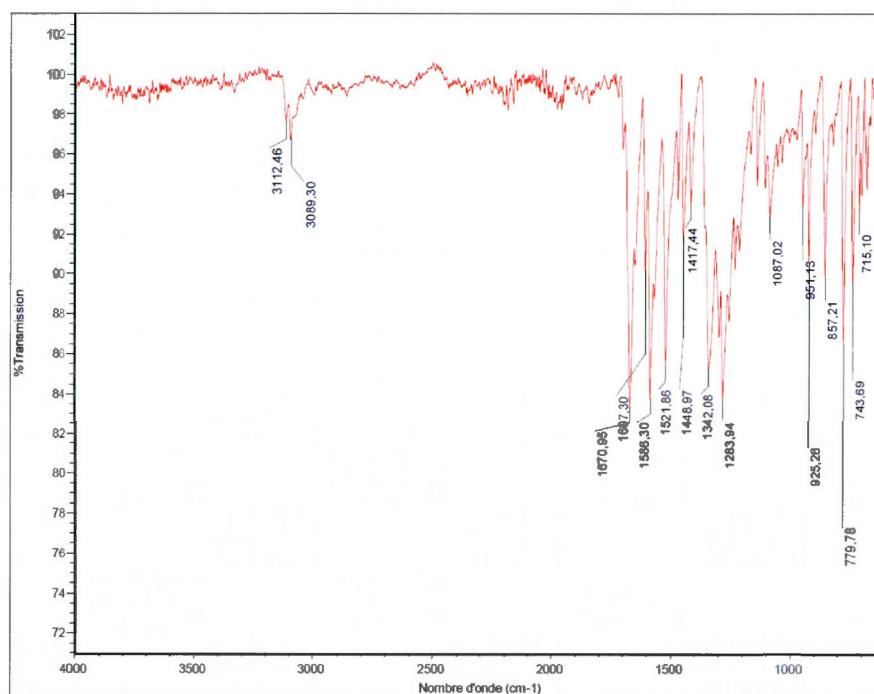
Figure S2. C^{13} spectrum of 2-nitro-9,10-phenanthrenequinone

Figure S3. FT-IR spectrum of 2-nitro-9,10-phenanthrenequinone

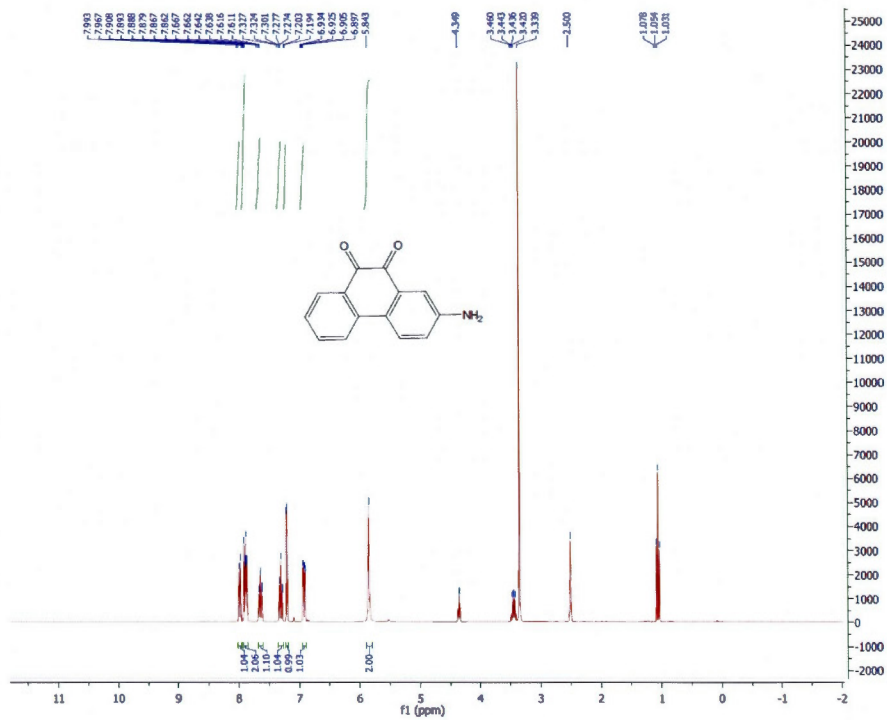


Figure S4. ^1H NMR spectrum of 2-amino-9,10-phenanthrenequinone

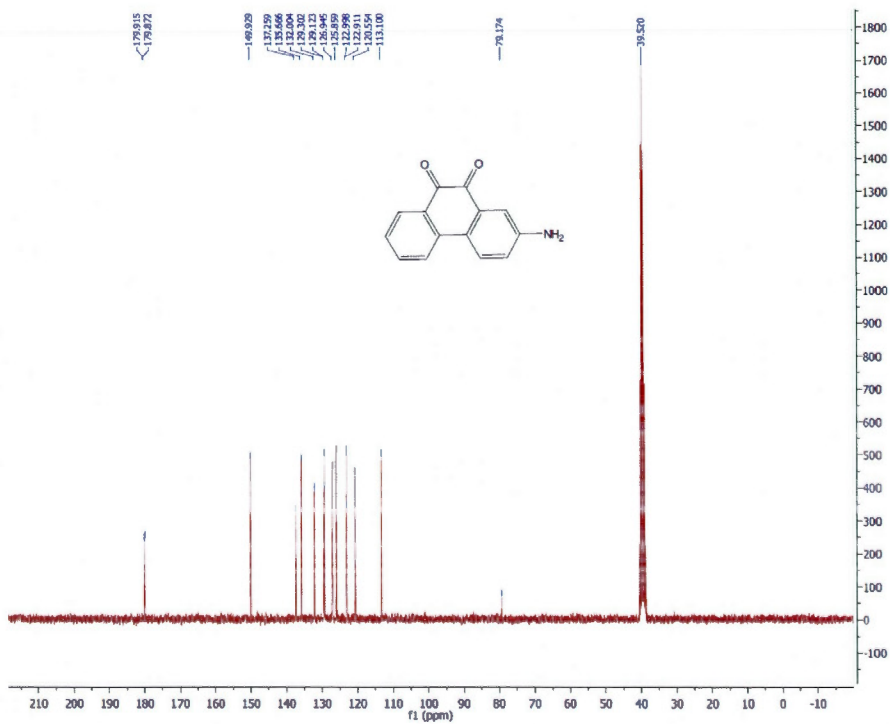


Figure S5. C^{13} NMR spectrum of 2-amino-9,10-phenanthrenequinone

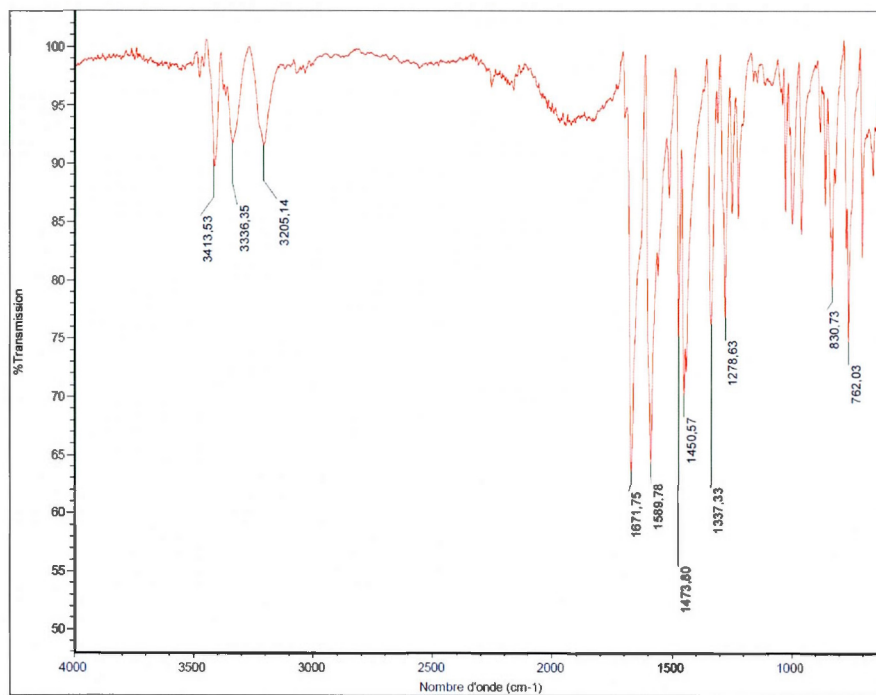


Figure S6. FT-IR spectrum of 2-amino-9,10-phenanthrenequinone

4.2.8.2 Grafting efficiency: effect of powder cleaning

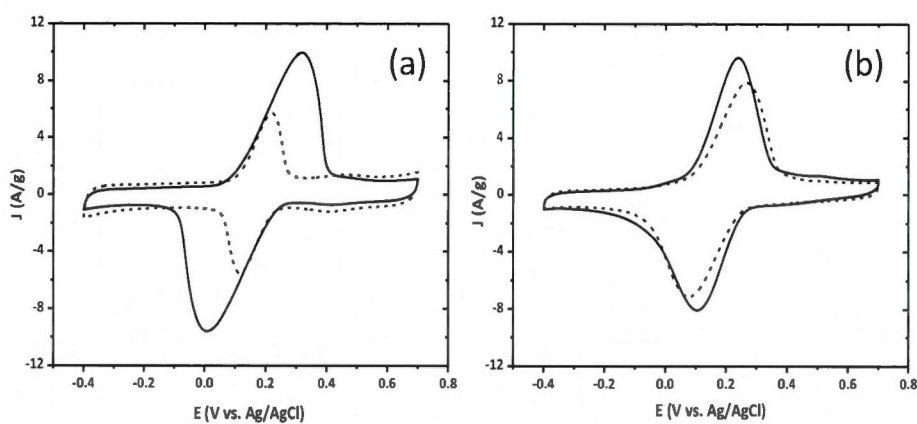


Figure S7. Cyclic voltammetry of unwashed powder (solid line) and washed powder (dashed line) for (a) PQ-adsorbed carbon and (b) PQ-grafted carbon in 0.1 M H_2SO_4 at a scan rate of 10 mV s^{-1}

Figure S7 exhibits the cyclic voltammograms of adsorbed and grafted BP powder modified with 0.1 equiv. of precursor before and after washing with successive aliquots of acetonitrile, DMF, acetone and methanol. The same procedure was used in both cases. In the case of adsorption the Faradaic capacity associated to the PQ molecules drops from 215 to 63 C g^{-1} after washing which corresponds to a loss of 71% of Faradaic contribution. On the other hand, in the case of PQ-grafted BP electrodes the Faradaic capacity after washing remains equal to 176 C g^{-1} which represents 86 % of the initial value (201 C g^{-1}).

4.2.8.3 Thermogravimetric analysis

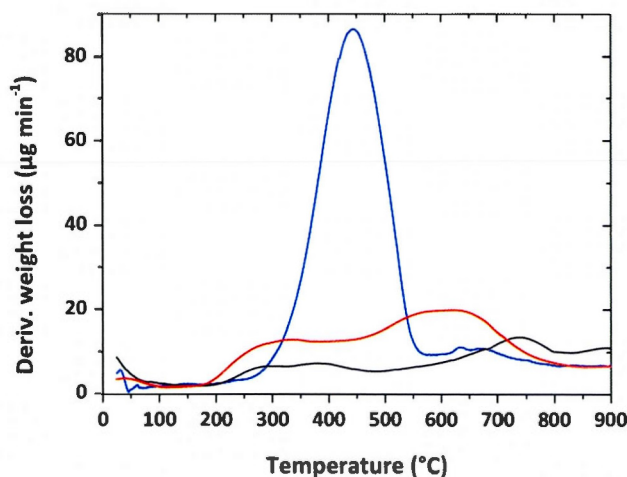


Figure S8. Derived thermogravimetric analysis curve performed under nitrogen at a temperature rate of $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ for unmodified BP (solid black) ; PQ-adsorbed BP with 0.1 equiv. of PQ (blue) and PQ-grafted BP (red) with 0.1 equiv. of APQ.

The weight loss is estimated from the thermogram at 700°C and are average of three measurements. The subtracted weight loss takes into account the weight loss

of unmodified carbon, it corresponds to the difference between the thermograms of the modified sample and that of the unmodified carbon at 700°C.

4.2.8.4 Maximum theoretical surface coverage

The maximum theoretical surface coverage is calculated taking into account that the molecules are in parallel orientation with the carbon substrate. The area occupied by a PQ molecule is equal to 94 Å². The maximum theoretical surface coverage is obtained using the following calculation:

$$\frac{1}{94 \cdot 10^{-16} \times N_A} = \frac{1}{94 \cdot 10^{-16} \times 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.77 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$$

4.2.8.5 XPS survey spectra

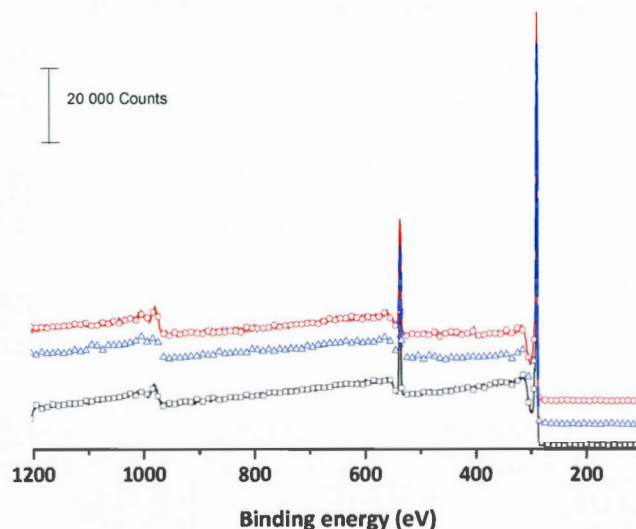


Figure S9. XPS survey spectra of unmodified BP (black squares), PQ-adsorbed (blue triangles) and PQ-grafted (red circles) BP powder modified with 0.1 equiv. of precursor.

4.2.8.6 XPS Core level spectra

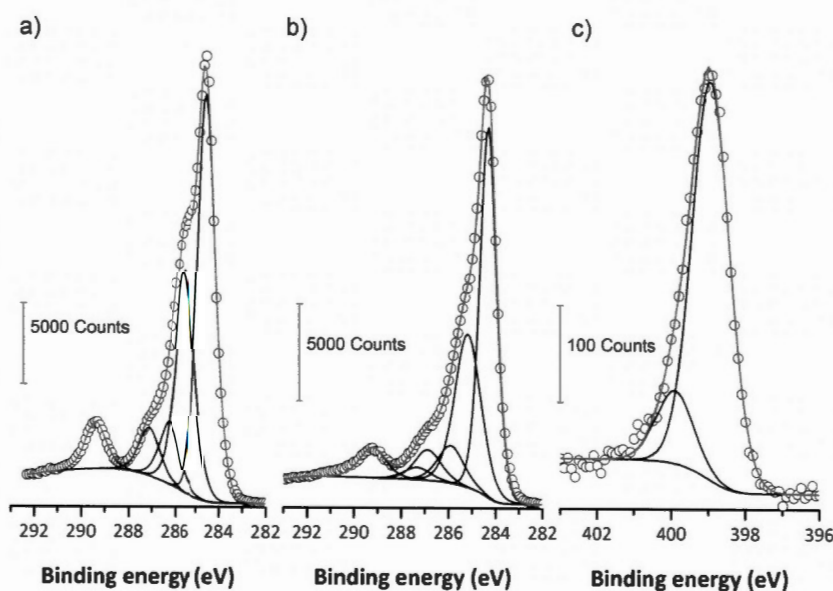


Figure S10. C 1s XPS core level spectra of a) unmodified and b) APQ-adsorbed BP powder and c) N 1s XPS core level spectrum of APQ-grafted BP powder

N 1s core level spectrum of 2-aminophenanthrenequinone (APQ) adsorbed BP powder shows two major components centered at 399.0 and 400.1 eV respectively. The more intense contribution (399.0 eV) can be assigned to the amine functionalities of the adsorbed molecules. Since the second peak (400.1 eV) is not observed in the case of unmodified BP powder, it cannot be attributed to nitrogen functional groups present at the BP carbon surface. The presence of this component could be explained by amide linkage due to peptidic reaction between the amine functionalities in the aminoPQ molecules and carboxylic groups present at the carbon surface.

4.2.8.7 Normalization of the XPS core level spectra

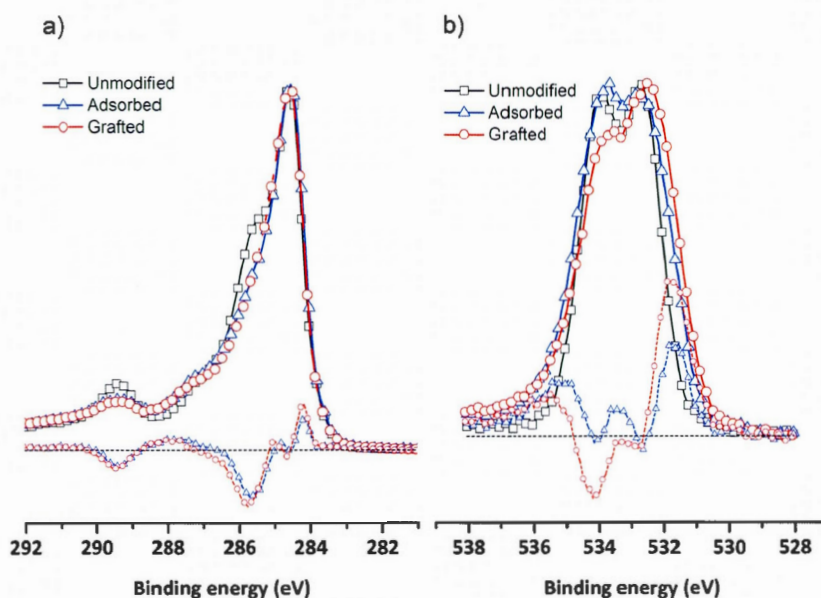


Figure S11 a) C 1s and b) O 1s XPS core level spectra of unmodified (black), PQ-adsorbed (blue) and PQ-grafted (red) BP powder. Adsorbed and grafted spectra are normalized according to the maximum intensity of unmodified spectrum. Dashed lines represent the subtraction of the spectrum of a modified BP from that of unmodified BP; for adsorption (blue) and grafting (red).

In order to confirm the attribution of each components and especially their appearance or disappearance after modification, C 1s and O 1s core level spectra of unmodified, PQ-adsorbed and PQ-grafted BP powder were normalized and the subtractions between PQ-adsorbed or PQ-grafted spectra and unmodified spectrum were calculated. The black dotted lines allow an easy identification of the components that have increased or decreased. In the case of C 1s spectra, after adsorption and grafting one can indeed observe the decrease of the components at 285.4 and 284.4 eV attributed to carbon atoms attached to oxidized carbon atoms and

COOH carbons, respectively. Moreover an additional component at 287.7 eV related to quinone moieties arises after carbon modification. Those results are confirmed by O 1s spectra where the appearance of quinone component at 531.9 eV is very obvious. The decrease of C-O and C=O components located at 534.0 and 532.6 eV respectively is also in good agreement with the decrease of the -COOH component on C 1s spectra.

4.2.8.8 XPS core level spectra curve fitting

	Unmodified			PQ-adsorbed			PQ-grafted		
	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)
C sp²	284.5	0.9	48.1	284.5	1.0	55.1	284.5	1.0	56.5
β-carbon	285.5	1.0	30.4	285.5	1.2	22.3	285.4	1.2	22.9
C-O	286.2	1.0	8.58	286.1	1.2	8.7	286.1	1.2	8.7
C=O	287.1	1.0	6.52	287.1	1.2	6.8	287.1	1.2	5.8
Quinone	-	-	-	289.4	1.2	2.2	289.4	1.2	2.4
COOH	289.4	1.0	6.42	287.5	1.2	4.8	287.6	1.2	3.8

Table S11. Curve fitting parameters for the C 1s photoelectron region.

	Unmodified			PQ-adsorbed			PQ-grafted		
	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)
Pollution	530.5	1.4	1.0	529.7	1.6	1.3	529.7	1.6	0.9
Quinone	-	-	-	531.9	1.6	12.0	531.9	1.6	20.9
C=O	532.6	1.4	48.5	532.5	1.6	37.4	532.5	1.6	35.5
C-O	534.0	1.4	50.5	534.0	1.6	45.2	534.0	1.6	38.8
H₂O	-	-	-	535.4	1.6	4.2	535.4	1.6	3.9

Table S12. Curve fitting parameters for the O 1s photoelectron region.

	Unmodified			PQ-adsorbed			PQ-grafted		
	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	Area (%)
Amine	-	-	-	-	-	-	399.2	1.4	44.2
Azo	-	-	-	-	-	-	400.0	1.4	40.2
Amide	-	-	-	-	-	-	401.0	1.4	15.6

Table S13. Curve fitting parameters for the N 1s photoelectron region.

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

4.3 Conclusions du chapitre

Le greffage spontané de la 9,10-phénanthrènequinone (PQ) sur carbone activé par réduction de cations diazonium générés in-situ a été rapporté pour la première fois. Toutes les étapes, depuis la synthèse organique du dérivé aminé jusqu'aux performances électrochimiques des électrodes modifiées, ont été réalisées avec succès et caractérisées. Un contrôle de la quantité de molécules greffées est possible en faisant varier les conditions expérimentales au moment du greffage, en particulier la concentration de départ en 2-amino,9-10-phénanthrènequinone (APQ).

La présence de molécules de PQ immobilisées à la surface du substrat a pu être mise en avant par différentes techniques. Après greffage, les plans graphitiques du carbone ne sont plus visibles par imagerie TEM du fait de la formation d'un film organique à sa surface et de nouvelles composantes associées aux molécules de PQ apparaissent sur les spectres de cœurs XPS. L'évolution de la structure microporeuse du carbone est en accord avec des résultats précédemment obtenus dans le cas d'un greffage spontané d'anthraquinone. En outre, l'allure des voltamogrammes cycliques est tout à fait caractéristique de l'immobilisation d'espèces électroactives en surface de l'électrode.

La formation d'une liaison covalente reste généralement plus difficile à identifier, surtout lorsqu'il s'agit d'un greffage de molécules organiques sur un substrat carboné. Ceci dit, plusieurs arguments permettent de confirmer la formation d'une liaison forte entre les molécules de PQ et le carbone BP : la stabilité thermique des poudres modifiées au-delà de 300 °C et la très bonne tenue en cyclage des électrodes greffées. En effet, le greffage entraîne une très nette amélioration de la cyclabilité des électrodes par rapport à une simple adsorption.

Une étude comparative a été menée entre le greffage spontané d'AQ et de PQ. Des résultats préliminaires présentés en introduction de ce chapitre avaient déjà montré des différences considérables entre des électrodes préparées par adsorption

d'AQ ou de PQ. La même tendance s'est dégagée dans le cas du greffage, à savoir que les électrodes modifiées avec la PQ présentent une stabilité nettement supérieure à celles modifiées avec l'AQ. Ce qui permet de conclure sur l'importance majeure du choix de la molécule à greffer. Après 1000 cycles de charge/décharge à 2 A g^{-1} dans KOH 1M, la capacité des électrodes de Black Pearls greffée à partir de 0.1 equiv. de PQ demeure deux fois supérieure à celle d'une électrode de Black Pearls non modifiée. Compte tenu de ces résultats encourageants, le carbone Black Pearls greffé avec la PQ a été envisagé comme matériau d'électrode négative dans de supercondensateurs hybrides carbone greffé/ Ni(OH)_2 . L'assemblage des dispositifs hybrides, ainsi que les performances en cyclage des systèmes complets seront explicités dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

VERS LE DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME HYBRIDE COMPLET

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons pu montrer que les électrodes de carbone Black Pearls greffée avec la 9,10-phénanthrènequinone (PQ) présentent de très bonnes performances électrochimiques : après 1000 cycles de charge/décharge dans KOH 1M à 2 A g^{-1} , la capacité des électrodes greffées demeure deux fois plus élevée que celle des électrodes de carbone. Ces électrodes ont été cyclées en électrolyte alcalin et offrent des rétentions de capacité élevées, en particulier pour un taux de greffage faible (de l'ordre de 5 % p/p). La perte de capacité observée est uniquement due au départ de molécules attachées de façon non covalente à la surface du carbone. Jusqu'à présent, tous les cyclages galvanostatiques des électrodes greffées ont été réalisés avec la même densité de courant (2 A g^{-1}) et l'influence de la vitesse de charge/décharge n'a pas été étudiée.

Des dispositifs complets à deux électrodes, constitués d'une électrode négative de carbone greffé avec la PQ et d'une électrode positive de Ni(OH)_2 ont été assemblés. Dans la littérature récente on retrouve de nombreuses publications sur l'élaboration de systèmes carbone/ Ni(OH)_2 ^{70,73,192-197}. Ceci étant dit, les recherches portent essentiellement sur la synthèse de nanoparticules de Ni(OH)_2 de façon à augmenter la surface spécifique du matériau⁷⁰, ou sur l'élaboration de matériau « composite » en mélangeant des particules de Ni(OH)_2 avec un matériau carboné

bon conducteur électronique⁷¹⁻⁷³, ces deux stratégies étant destinées à accroître la tenue en puissance de l'électrode.

De façon générale dans ces publications la masse de matière active par cm^2 d'électrode est très faible, typiquement inférieure à 2 mg cm^{-2} , ce qui n'est pas très réaliste à l'échelle d'un dispositif complet. Les résultats obtenus ne seront donc pas représentatifs d'un système réel. Nous avons fait le choix d'utiliser des électrodes de Ni(OH)_2 frittées, disponibles commercialement, possédant une capacité maximale de 16 mAh (57.6 C) par cm^2 d'électrode. En considérant une capacité théorique maximale pour le Ni(OH)_2 de 290 mAh par gramme de matière active, la masse surfacique de matière active des électrodes de Ni(OH)_2 frittées est de 55 mg cm^{-2} .

Des caractérisations électrochimiques des électrodes de Ni(OH)_2 ont été effectuées par voltamétrie cyclique et sont présentées à la Figure 5.1. On observe une diminution rapide de la capacité avec la vitesse de balayage très caractéristique chez un matériau faradique de batterie. Une vitesse de charge/décharge trop élevée risquerait donc de conduire à un endommagement rapide et irréversible de l'électrode de Ni(OH)_2 . Un régime de charge en 200 secondes paraît être un bon compromis de façon à préserver l'électrode faradique sans trop impacter sur la densité de puissance du dispositif final. Dans cette gamme de vitesse, la capacité de l'électrode de Ni(OH)_2 est de l'ordre de 22 C soit environ 400 C par gramme de matière active (en considérant 55 mg de matière active par cm^2).

Du côté de l'électrode carbonée, une masse surfacique de 10 mg de matière active par cm^2 d'électrode est classiquement utilisée. L'épaisseur du film composite est dans ce cas de l'ordre de $150 \text{ }\mu\text{m}$. Si l'on se reporte aux résultats du chapitre précédent on obtient, pour les taux de greffage les plus élevés (environ 20 % p/p), des capacités massiques de l'ordre de 250 C par gramme de matière active sur une plage de potentiel de 1 V (-1 à 0 V vs. Hg/HgO).

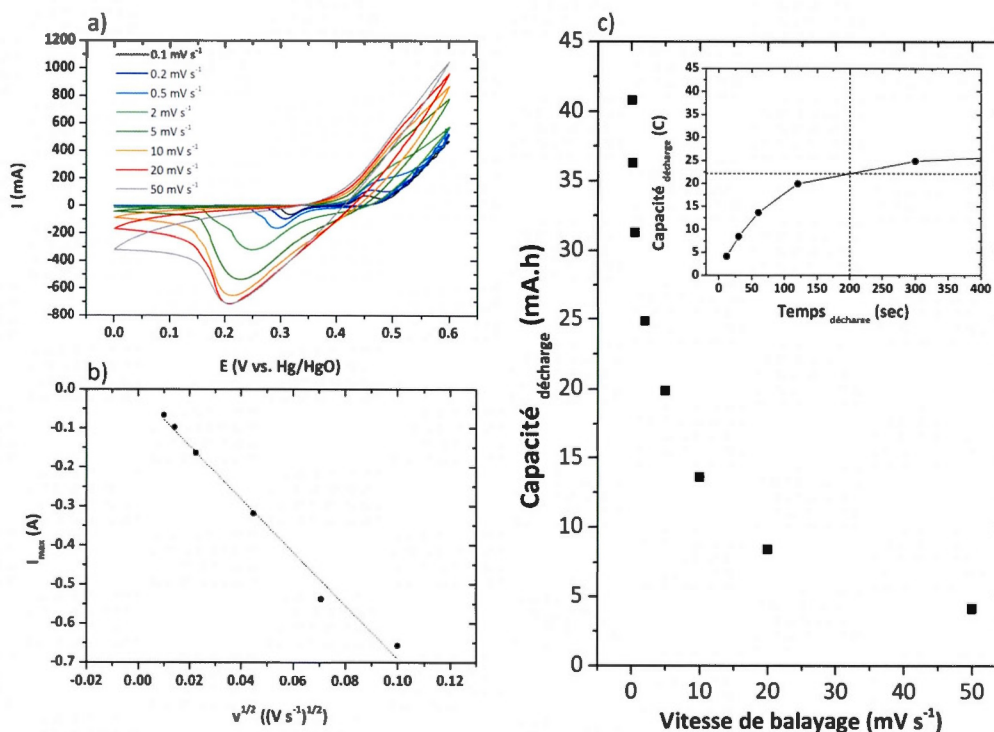


Figure 5.1 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de Ni(OH)_2 a) voltamogrammes cycliques dans KOH 1M pour différentes vitesses de balayage, b) variation linéaire du courant du pic de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage et c) variation de la capacité (en mA.h) en fonction de la vitesse de balayage ou du temps de charge/décharge (en inséré).

Dans ces conditions, pour faire cycliser la totalité de l'électrode négative (250 C), uniquement 62.5 % de la capacité de l'électrode positive sera nécessaire (400 C). Dans les supercondensateurs asymétriques carbone/ MnO_2 par exemple les masses de matières actives doivent être équilibrées pour que la même quantité de charge transite dans les deux électrodes ⁶⁰. Dans une configuration hybride les spécifications pour l'assemblage des dispositifs sont différentes. Comme précisé par Pell et Conway dans le cas des systèmes PbO_2 ², la capacité de l'électrode faradique en fin de décharge ne devra pas excéder entre 50 et 66% de sa valeur théorique

maximale, de cette façon elle restera protégée des décharges trop profondes qui affecteraient la durée de vie du système. C'est pourquoi les deux électrodes, carbone greffé et Ni(OH)_2 , ont été utilisées telles quelles sans équilibrage pour protéger l'électrode faradique et maximiser la durée de vie des dispositifs complets. En effet, ces tests visaient à établir la preuve de concept de l'effet d'une électrode négative de carbone fonctionnalisée sur les performances du dispositifs et non de proposer une optimisation complète du système qui relève plus de l'ingénierie. Les résultats présentés donnent toutefois les clés essentielles pour mettre en œuvre une telle ingénierie.

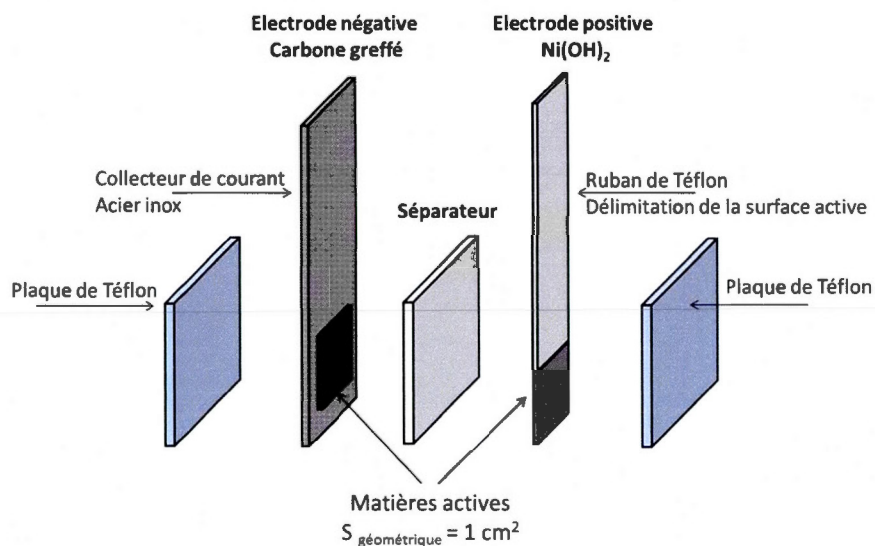


Figure 5.2 Représentation schématique du montage à deux électrodes réalisé

Une schématisation de l'assemblage est présentée à la Figure 5.2. Une surface active de 1 cm^2 est délimitée pour chacune des électrodes. Elles sont séparées par un séparateur de type papier filtre Whatman n°41 et pressées l'une contre l'autre entre deux plaques de téflon à l'aide de pinces métalliques. Dans un souci de facilité, les cellules ne sont pas scellées, l'assemblage est simplement plongé dans un béc

contenant l'électrolyte (KOH 1M). Les tests se déroulent donc avec un large excès d'électrolyte par rapport aux capacités des deux électrodes et les performances obtenues ne seront donc pas limitées par la solution électrolytique. Les protocoles expérimentaux utilisés ont commencé par une étape de cyclage à très basse vitesse (une charge en 5000 s) de façon à s'assurer d'une bonne imprégnation des électrodes par l'électrolyte.

Dans un dispositif complet, l'absence d'électrode de référence empêche un contrôle précis du potentiel de chacune des électrodes pendant le cyclage. Cette donnée est pourtant essentielle puisqu'elle permet de vérifier que chacun des deux matériaux restent dans des gammes de potentiel adéquates. Tous les montages étudiés ont donc été préalablement testés en utilisant une électrode de référence auxiliaire (cf Figure 5.3).

Dans notre cas, c'est l'électrode de carbone qui sera limitante. Nous avons donc utilisé une électrode de référence Hg/HgO pour imposer à l'électrode capacitive (utilisée comme électrode de travail) de travailler dans l'intégralité de sa plage de potentiel. Dans le même temps, le potentiel de l'électrode positive (utilisée comme contre-électrode) a été enregistré par rapport à la référence. Un exemple de courbes galvanostatiques est présenté à la Figure 5.3. Lorsque l'électrode négative à base de carbone cycle dans tout son domaine de stabilité, c'est-à-dire de -1 à 0 V vs. Hg/HgO dans KOH 1M, la variation de potentiel au niveau de l'électrode de Ni(OH)_2 est beaucoup plus restreinte (typiquement entre 0.39 et 0.5 V vs. Hg/HgO). Ce comportement est tout à fait en accord avec les résultats attendus pour une électrode faradique pour laquelle le stockage des charges a lieu à potentiel constant.

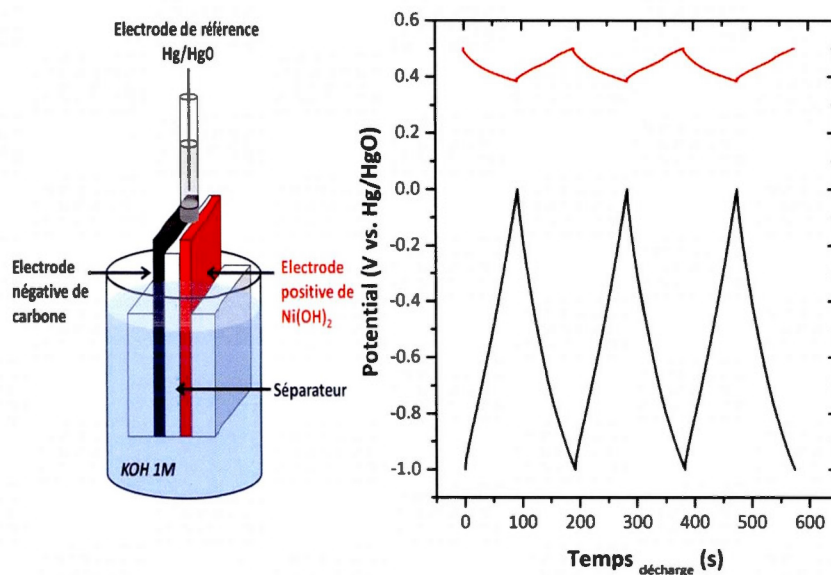


Figure 5.3 Montage expérimental avec électrode de référence. Courbes galvanostatiques dans KOH 1M avec un courant imposé de 10 mA représentant l'évolution du potentiel de l'électrode négative de carbone (noire) et de l'électrode positive de Ni(OH)_2 (rouge).

On peut s'intéresser maintenant à l'apport réel du greffage de molécules électroactives sur les performances d'un dispositif complet. La Figure 5.4 montre les profils de charge/décharge galvanostatiques d'un système hybride constitué d'une électrode positive de Ni(OH)_2 et d'une électrode négative de carbone non modifié (cf. Figure 5.4a) ou greffé (cf. Figure 5.4b). Le greffage est réalisé en utilisant 0.1 équivalent de 2-aminoPQ par rapport à la quantité de carbone et le taux de greffage est ici voisin de 20 % p/p.

Dans le 1^{er} cas, on retrouve sur la Figure 5.4a un comportement tout à fait conventionnel pour l'électrode capacitive (courbe en noir) avec une variation linéaire du potentiel dans toute la plage de potentiel. Du côté de l'électrode positive (courbe rouge) le stockage faradique a lieu à potentiel pratiquement constant, une variation

minime de 110 mV du potentiel étant donc observée. Lorsque l'on utilise du carbone fonctionnalisé comme matériau d'électrode négative (cf. Figure 5.4b), on constate l'apparition d'un plateau sur la courbe lié aux réactions faradiques des molécules greffées. Dans les mêmes conditions de cyclage, pour un courant imposé de ± 10 mA, le temps de charge est 4,6 fois plus élevé dans le cas de l'électrode greffée (96 s contre 440 s respectivement pour l'électrode non greffée et greffée). Ceci traduit très bien le gain de capacité apporté par les molécules de PQ. Pour compenser ce gain de capacité, la variation de potentiel au niveau de l'électrode positive augmente et passe de 110 à 200 mV.

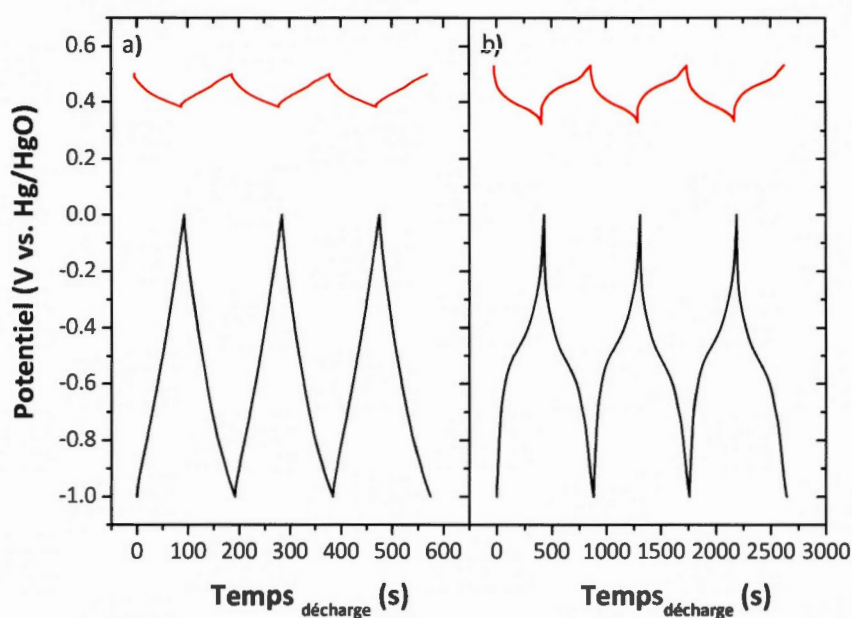


Figure 5.4 Courbes galvanostatiques de charge/décharge à 10 mA d'un supercondensateur hybride constitué d'une électrode négative a) de carbone non modifié et b) de carbone greffé avec la PQ. Les variations de potentiel des deux électrodes sont représentées avec l'électrode négative en noir et l'électrode positive en rouge.

Le choix des unités avec lesquelles exprimer la capacité n'est pas sans importance. Dans un supercondensateur à double couche classique, la capacité

purement électrostatique est exprimée en **farad**, du fait de la dépendance linéaire de la charge stockée en fonction de la largeur de la fenêtre de potentiel utilisée. Dans notre cas, compte tenu du comportement faradique de l'électrode positive et de la composante faradique ajoutée par greffage, pour la suite de ce chapitre toutes les valeurs de capacité totale seront exprimées en utilisant l'unité des batteries, c'est-à-dire en **mA.h g⁻¹**. Cette capacité est donnée par gramme de matières actives totales en prenant en compte la masse de chacune des électrodes. A nouveau, il est bon de préciser que dans notre configuration les masses de matières actives n'ont pas été équilibrées et que la composition de l'électrode positive n'a pas été optimisée. Les valeurs obtenues seront donc uniquement indicatives et ne reflèteront pas les performances réelles d'un futur dispositif. La densité d'énergie est obtenue en multipliant la capacité totale par le potentiel moyen et est exprimée en **Wh kg⁻¹** de matières actives.

5.1.1 Résumé de l'article

La fin des années 1990 a vu l'émergence d'une nouvelle catégorie de supercondensateurs, appelés supercondensateurs hybrides, qui combinent une électrode faradique de batterie avec une électrode capacitive^{2,3,19,198}. Ces dispositifs réunissent les avantages des deux mondes. L'électrode faradique permet d'augmenter la capacité du dispositif, tandis que l'électrode capacitive maintient des cinétiques de charge/décharge rapides. En outre, si les matériaux sont choisis de sorte que leurs domaines de stabilité électrochimiques soient complémentaires, il devient possible de travailler à une tension supérieure à 1,2 V dans un électrolyte aqueux. Néanmoins ce type de configuration a aussi ses limites, notamment en termes de puissance spécifique et de durée de vie en cyclage qui seront réduites par l'électrode faradique.

Dans cette configuration, la capacité totale du dispositif est limitée par l'électrode capacitive. Dans cet article, nous proposons une stratégie pour améliorer

les performances en cyclage du système hybride carbone/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en augmentant la capacité stockée par l'électrode carbonée. L'approche choisie est l'immobilisation à la surface du carbone de molécules électroactives pouvant échanger plus d'un électron. Le greffage spontané de la 9,10-phénanthrènequinone (PQ) par réduction de sels de diazonium généré *in-situ* a été effectué avec succès. L'influence à la fois de la quantité de molécules greffées et du régime de charge/décharge a été étudiée. Des résultats très encourageants ont été obtenus puisque le greffage d'entités PQ permet d'augmenter de façon significative l'énergie spécifique sans affecter la puissance spécifique.

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

5.2 Article 4. Effect of grafting phenanthrenequinone molecules on porous carbon on the performance of carbon/Ni(OH)₂ hybrid supercapacitors

Annaïg Le Comte^{1,2,3}, Thierry Brousse^{1,3} and Daniel Bélanger^{2*}

1. Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

2. Département Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

3. Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

Article en préparation

5.2.1 Abstract

Since the late 1990s a new category of supercapacitors has emerged, so called hybrid supercapacitors, which associate a Faradaic battery-type electrode with a capacitive carbon-based one. The former allows to increase the total device capacity while fast charge/discharge kinetics are maintained due to the capacitive electrode. With this design, the capacity of the full cell is limited by the capacitive electrode. In this paper we propose a strategy to improve cycling performance of carbon/Ni(OH)₂ hybrid systems by increasing the capacitance stored by the negative carbon-based electrode. The chosen approach is the immobilization of electroactive molecules at

the carbon surface which can exchange more than one electron and which provide an additional capacity to the double layer capacitance of carbon. Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone (PQ) using reduction of *in-situ* generated diazonium salts has been successfully reported. Influence of both the amount of grafted molecules and the charge/discharge regime has been investigated on the full device performance. Encouraging results are obtained since PQ grafting allows to increase significantly specific energy without affecting specific power.

5.2.2 Introduction

The development of clean and sustainable energy sources is currently one of the greatest scientific challenge ¹. Due to the growing needs for electrical energy storage devices, electrochemical capacitors so called supercapacitors are currently extensively investigated due to their unique properties that allow them to store more specific energy than conventional dielectric capacitors and deliver higher specific power than conventional batteries. Supercapacitors are commonly used in combination with batteries for high power applications ². Currently 90% of the commercially available systems consist in a symmetric configuration of two high-surface-area carbon electrodes and a nonaqueous electrolyte ³. The charge storage mechanism in those devices is based on the reversible formation of the electrochemical double-layer at the electrode/electrolyte interface due to electrostatic interactions ⁴. Under polarization, the electric excess of charge accumulated at the electrode surface is compensated by adsorption of ionic species of opposite charge from the electrolyte. The fast kinetics of double-layer formation insure high specific power, high cycle life and long-term stability to these energy storage devices ⁵.

Although those devices can deliver specific power up to 20 W kg^{-1} they suffer from low specific energies. The specific energy of supercapacitors expressed in

Wh kg⁻¹ depends on the capacitance and the maximum operating voltage of the device according to:

$$E = \frac{1}{2} \frac{C (U_{max})^2}{3600 \times m} \quad (1)$$

where C the total device capacitance (F), U_{max} the maximum operating voltage (V) and m the supercapacitor mass (kg).

Different strategies are proposed to increase the specific energy of supercapacitors by working on increasing the capacitance and/or the operating voltage⁶⁻¹². Nonaqueous electrolytes and in particular ionic liquids are subject to great interest since they allow to extend the electrochemical stability window of the electrolyte. Ionic liquids are thermally stable, non-flammable and recyclable⁶ and they present electrochemical stability up to 5 V¹³. However the ionic steric hindrance causes an increase of the viscosity leading to a decrease of ionic conductivity which will not exceed few mS cm⁻¹ at 25 °C¹⁴. This will have dramatic impact on the specific power and on the low temperature operation.

Other approaches consist in the development of new carbon-based materials, as mesoporous carbon^{10, 11} or carbon nano-onions^{12, 15}, to promote accessibility of the ions from the electrolyte to the entire carbon porosity. Nevertheless, the increase of capacitance does not allow to achieve specific energies greater than 10 Wh kg⁻¹ and new approaches must be developed.

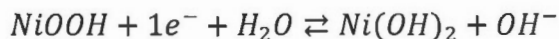
The idea came out at the end of the 1990s to develop systems so called hybrid systems by combining capacitive carbon-based electrode with Faradaic battery-type electrode in aqueous electrolyte⁴. Those devices present advantages of both worlds, since the Faradaic electrode allows to increase the total device capacity while fast charge/discharge kinetics are maintained thanks to the capacitive electrode. In classical symmetric supercapacitors each electrode are cycled effectively only within

the half of their entire stability potential window. In hybrid configuration, electrode materials need to be chosen so the electrochemical stability windows of the two electrodes are complementary. In this manner each electrode cycle within its entire potential window. The use of a Faradaic electrode characterized by a high overpotential for the oxygen evolution reactions allows to increase the operating voltage above 1.23 V. Thereby, hybrid configuration leads to an increase of both the total capacity and the operating voltage. Combinations of carbon-based electrode with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ¹⁶, PbO_2 ¹⁷ or Ni(OH)_2 ^{18, 19} battery-type materials have been reported in the past two decades.

Ni(OH)_2 electrodes present a redox system at around 0.5 V vs. Hg/HgO in alkaline electrolyte which makes them suitable for application as positive electrode. Carbon/ Ni(OH)_2 hybrid supercapacitors are commercialized since the late 1990s by ESMA Company which produces modules that have an operating voltage of 1.5 V and capacities ranging from 3 to 80 kF^{18, 19}. The improvement of these devices is currently extensively investigated by large number of research groups²⁰⁻²⁵. Most of the studies on Ni(OH)_2 deal with two aspects (i) new synthesis routes of Ni(OH)_2 nanoparticles²¹ and (ii) fabrication of composite material by mixing Ni(OH)_2 particles with a conductive carbonaceous material such as activated carbon²⁶, nanotubes or graphene sheets^{25, 27} to improve electronic conductivity within the electrode, thus leading to electrodes dedicated to high power applications.

In general in these studies, the mass of active material per cm^2 of electrode (geometric surface area) is very low, typically less than 2 mg cm^{-2} , which is not very realistic and not representative of a complete device electrochemical performance. Nohara *et al.* have reported in 2006 the use of commercial Ni(OH)_2 battery electrode as positive electrode and activated carbon as negative electrode²⁴. They succeeded to increase both the capacity by a factor of 2.4 and the maximum cell voltage of 400 mV compared to symmetric carbon/carbon system cycled under the same conditions.

In alkaline electrolyte, the theoretical maximum capacity associated to the following reaction is 290 mAh g⁻¹:



On the other hand, the order of magnitude of the double layer capacitance of activated carbon electrode is 30 μF cm⁻² ⁴. Considering a specific surface area of 1000 m² g⁻¹, the total capacitance of the carbon-based electrode will be about 300 C g⁻¹ or 83 mAh g⁻¹. Thus, the total device capacity will be limited by the capacitive electrode. Increasing the capacitance of the carbon-based electrode will lead to increase the total device capacity and concomitantly the specific energy.

Immobilization of electroactive molecules which could exchange more than one electron at the carbon surface is promising approach to achieve this aim ²⁸. Redox reactions of these molecules will add a Faradaic contribution to the double layer capacitance of carbon and subsequently increase the total capacity of the carbon-based electrode. Quinone-type molecules have been reported to be good candidates for negative electrode material since they possess negative redox potential in alkaline medium. The grafting of anthraquinone ²⁹ groups on porous carbon yielded a significant increase of the specific capacitance compared to a simple pristine carbon electrode ²⁹. However, AQ-grafted electrode suffer from low stability upon cycling in 1M KOH ³⁰.

Here, we report the gain associated to the grafting of 9,10-phenanthrenequinone (PQ) moieties on Black Pearls carbon (BP) on the performance of carbon/Ni(OH)₂ hybrid supercapacitors. PQ molecules present a redox system at around -0.6 V vs. Hg/HgO in 1M KOH and can be grafted spontaneously at BP surface using reduction of *in-situ* generated diazonium cations. Experimental parameters, including the concentration of the amine precursors, allow very good control of the grafting loading. The devices assembled with PQ-grafted electrodes

show good cyclability and higher capacity compared to system consisting of pristine activated carbon negative electrode. Moreover, adding a Faradaic contribution to the carbon-based electrode does not deteriorate the charge/discharge kinetics of the device and improve the specific energy without impacting the specific power.

5.2.3 Experimental

5.2.3.1 Reagents

Black Pearls 2000 was obtained from the Cabot Corporation (named BP in the following sections) and 9,10-phenanthrenequinone (95%) and tert-butylnitrite (90% solution in acetonitrile) was purchased from Alfa Aesar. Unless otherwise stated, all reagents were obtained from Aldrich and were used without further purification.

5.2.3.2 Grafting of 9,10-phenanthrenequinone on activated carbon

The synthesis of 2-amino-9,10-phenanthrenequinone (APQ) has already been reported elsewhere ³¹. Different amounts of 2-amino-phenanthrenequinone (19, 93 and 186 mg or respectively 0.01, 0.05 and 0.1 equiv. compared to carbon) were added to 300 mL of acetonitrile. The solution was kept under stirring until complete dissolution of the amino derivative. Then, the same quantity of tert-butylnitrite (1 equiv. compared to APQ) was added, the mixture was stirred for 15 min and 100 mg of carbon was added. Then, each 15 min, another 1 equiv. of tert-butyl nitrite was added directly to the organic suspension which was kept at ambient temperature for 24 hours. The reaction mixture was finally vacuum filtered on a nylon filtration membrane having a pore size diameter of 0.47 μm (Pall). The carbon powder was then washed by successive aliquots of acetonitrile, DMF, acetone and methanol and dried overnight at 60°C.

5.2.3.3 Composite electrode preparation, electrochemical experiments conditions

The carbon-based electrode consists of a composite electrode prepared by mixing, in a small volume of ethanol, the unmodified or modified activated carbons, carbon black (superior graphite) as conductive additive and PTFE as binder with a 80:15:5 wt.% ratio until a homogenized paste-like consistency was obtained. The paste was cold rolled in the shape of a 50 cm² film electrode. A small square of approximately 1 cm² in size and 10 mg in weight was inserted in between a stainless steel grid (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector and was pressed for 60 s at 10 tons.

The Ni(OH)₂ electrodes used are commercially available and possess a theoretical capacity of 16 mAh cm⁻². For both carbon-based and Ni(OH)₂ electrodes, the geometric surface of active materials is set at 1 cm² which corresponds to a mass of active materials of 55 and 8 mg for Ni(OH)₂ and carbon-based electrodes, respectively. Masses of active materials of both electrodes are not equilibrated and Ni(OH)₂ is purposely used in excess. Indeed, as mentioned by Pell and Conway in the case of PbO₂/carbon hybrid device, to insure long cycling life, the Faradaic electrode should not be used at a SOC (state-of-charge) higher than 50%¹⁷.

The electrodes are pressed together between two Teflon plates and a Whatman n°41 paper filter is used as the separator. Those assemblies are then dipped into a 100 mL beaker containing about 40 mL 1M KOH electrolyte. This excess of electrolyte was used in order not to be limited by ions starvation upon operating the cell. Prior to long-term cycling experiments, the devices are tested in the presence of auxiliary Hg/HgO reference electrode placed as close as possible to the electrodes. The use of a reference electrode allows to follow the potential of both positive and negative electrodes upon cycling in order to check that each electrode remains in its own electrochemical stability window. To insure a good impregnation of the electrodes, cyclic voltammograms (5 cycles) were performed at low scan rate

(0.2 mV s^{-1}) prior to the evaluation of the performance of the cell. Cyclic voltammetry and charge/discharge cycling experiments were carried out using a VMP3 multi-potentiostat (BioLogic) and the electrochemical setups were controlled with EC-Lab software.

For galvanostatic cycling the same current is used to charge and discharge the devices. We have made the choice to express the total device capacity in mAh g^{-1} of total active material taking into account of the mass of both electrodes. That is why the term “capacity” will be employed instead of “capacitance” which is more usually expressed in farad. Specific energy, expressed in Wh kg^{-1} of total active material, is obtained by multiplying the capacity with the average potential. Since the weight of positive electrode was not optimized in this work, the specific energies reported in the present paper will be used for comparison purpose but are definitely not significant of what can be expected from a prototype cell.

5.2.4 Results and discussion

Effect of grafting on the carbon-based electrode capacitance. Figure 1 displays cyclic voltammograms and galvanostatic profiles of unmodified BP and PQ-grafted BP electrodes. The electrochemical data of the unmodified carbon powder is entirely in agreement with a capacitive charge storage mechanism. Cyclic voltammogram in 1M KOH presents a quasi-rectangular shape which confirms that no redox reactions occur at the carbon surface. Triangular shape galvanostatic charge/discharge profile is characteristic of carbon-based electrode. The linear potential variation indicates that the amount of stored charge depends on the applied potential.

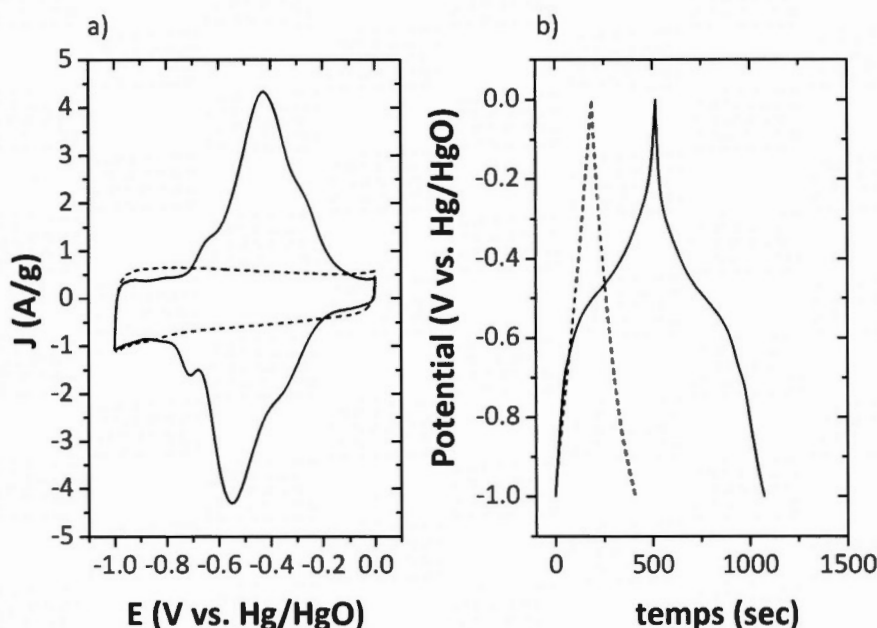


Figure 1 : Electrochemical characterizations in 1M KOH of unmodified BP electrode (dashed line) and PQ-grafted BP electrode modified with 0.1 equiv. of amine compared to carbon a) cyclic voltammetry at a scan rate of 5 mV s^{-1} and b) Galvanostatic charge/discharge profiles at 5 mA.

After PQ grafting, a set of redox waves centered at around $-0.5 \text{ V vs. Hg/HgO}$ and associated to the grafted PQ moieties appear on the cyclic voltammogram (Figure 1a) as expected from our previous work ³¹. Both oxidation and reduction peaks are highly symmetrical and peak-to-peak potential separation ΔE is equal to 122 mV revealing that quasi-reversible redox reactions occur at the carbon surface. Efficient immobilization of electroactive molecules is also noticeable on the galvanostatic charge/discharge plot with the appearance of a sloped plateau within the same potential range. For the same charge/discharge current density (5 mA cm^{-2}), the time needed to charge and discharge the grafted electrode is more than two times higher than for the unmodified electrode, which evidences a capacity gain due to grafting.

The concentration of grafted molecules at the carbon surface can be estimated from electrochemical characterization by integration of anodic or cathodic redox waves and considering that 2 electrons are exchanged during reaction ³². The mass loading of grafted molecules can be estimated from 5 to 20 wt.% which correspond to additional Faradaic charge ranging from 46 to 185 C per gram of modified BP carbon (Table 1).

Hybrid devices. In a full device, the absence of reference electrode prevents an accurate control of each electrode potential which would allow to check that both electrode materials remain in their electrochemical stability domain and to determine the maximum operating voltage that should be used ²⁴. Figure 2 presents galvanostatic charge/discharge curves where a reference electrode is used to follow the potential of each electrode in the case of unmodified BP and PQ-grafted BP negative electrodes.

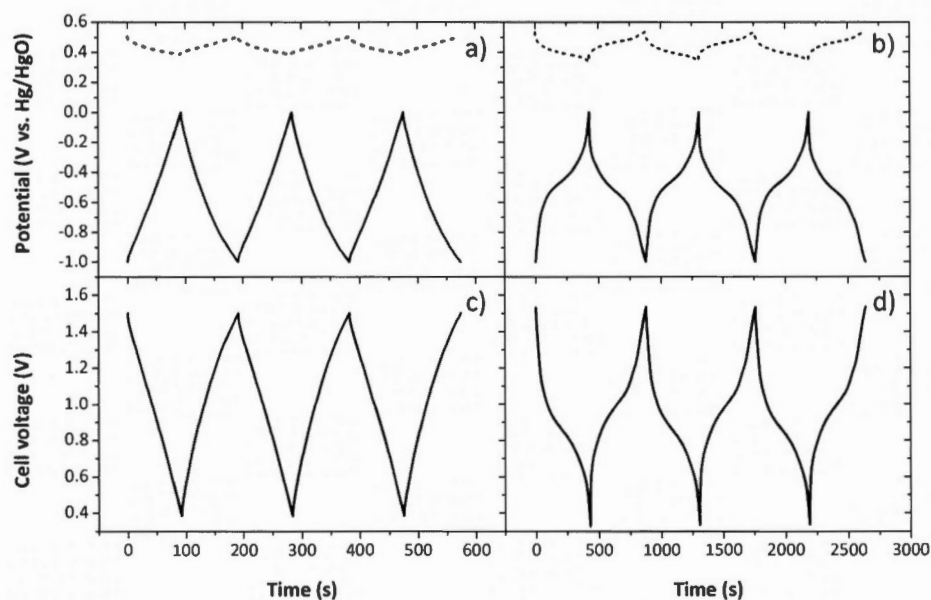


Figure 2: a,b) Charge/discharge galvanostatic profiles and c,d) cell voltage in 1M KOH at 10 mA of hybrid supercapacitor constituted of a) unmodified BP or b) PQ-grafted BP modified with 0.1 equiv. of amine compared to carbon. Potential variations of both electrodes are presented with positive $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode in dashed line and negative carbon-based electrode in solid line.

When an unmodified BP is used as negative electrode material, once again a typical capacitive behavior is observed. While the negative electrode is cycled within its entire potential window, i.e. between -1 and 0 V vs. Hg/HgO, the potential of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode varies over 110 mV between 0.5 and 0.39 V vs. Hg/HgO. This small potential variation is consistent with a Faradaic charge storage mechanism. After grafting, to balance the capacity gain of the negative electrode brought by the grafted molecules, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode cycles over a wider potential window of 200 mV between 0.53 and 0.33 V vs. Hg/HgO. For the remainder of this study all the hybrid devices were cycled between a voltage of 0.3 and 1.5 V.

Our previous study on PQ molecules grafting on BP carbon surface showed that the electrodes stability upon cycling depends on molecule loading. The concentration of grafted molecules at the carbon surface can be easily controlled experimentally by tuning the amount of amine precursors used in the grafting procedure²⁹. In this study, three different concentrations of amine precursors (eg. 0.01, 0.05 and 0.1 equiv. of amine compared to carbon) were used and yielding loadings of 5, 13 and 20 wt.%, respectively. Long-term cycling of full devices was performed to investigate the influence of the grafted molecules concentration on the performance of the hybrid device. The results are reported in Figure 3, which presents the evolution of total device capacity and capacity retention relative to the first cycle. Prior to long-term cycling, 5 cyclic voltammograms were performed at low scan rate (0.2 mV s^{-1}) to insure a good impregnation of the electrodes with the electrolyte.

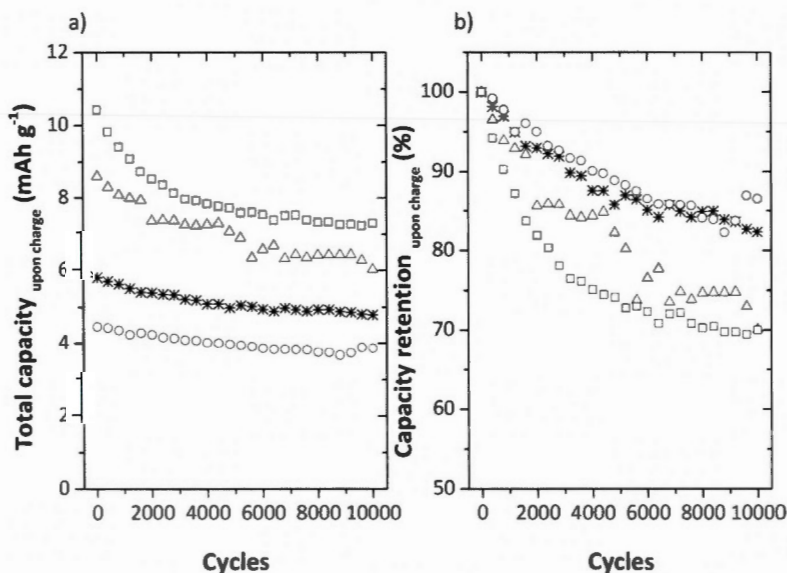


Figure 3: a) Evolution of total device capacity (mAh g^{-1}) and b) Capacity retention (%) upon cycling in 1M KOH at charge/discharge current of 20 mA of hybrid supercapacitor constituted of Ni(OH)_2 positive electrode. Unmodified BP (circles) and PQ-grafted electrodes with 0.01 (stars), 0.05 (triangles) and 0.1 (squares) equiv. of amine compared to carbon were used as negative electrode material.

Firstly, concerning the evolution of total capacity (Figure 3a), the higher is the concentration of amine reactant in the grafting procedure; the higher is the initial capacitance. For the sample modified with 0.1 equiv. of amine compared to carbon, the initial capacity (10.4 mAh g^{-1}) is more than two times larger than with a pristine BP negative electrode (4.4 mAh g^{-1}). However, the capacity loss upon cycling is more important in the case of the higher concentration of grafted molecules. Indeed, the capacity retention decreases progressively with the increase of the concentration of PQ molecules at the carbon surface (Table 1). This observation is in good agreement with our previous report ³¹. After long-term cycling, the capacity retention of hybrid device that used PQ-grafted BP electrodes modified with 0.1 equiv. of precursor is equal to 77 %. This result is encouraging, taking into account that, when an unmodified BP electrode is used in the same cycling conditions, the capacity retention does not exceed 87 %. However even after 10 000 cycles (constant current charge/discharge at 20 mA), PQ grafting allows to maintain a final capacity that is 1.8 times higher (7.3 mAh g^{-1}) than when a pristine BP electrode is used (3.9 mAh g^{-1}).

Another interesting result is obtained when comparing the amount of charge stored by the negative carbon-based electrode and by the full hybrid device. In the configuration used in this work, the total device capacity will be limited by the electrode which has the lowest capacity, i.e. the carbon-based electrode. The charge stored by the carbon-based electrode was determined by cyclic voltammetry in a three-electrode cell configuration using Ni(OH)_2 as counter electrode. Values of charge stored (mAh) by the carbon-based electrodes alone and by the corresponding full hybrid devices are reported in Table 1. One can remark that whether carbon is grafted or not, the charge stored in the full device in the first cycle is similar to that stored by the negative electrode studied alone. This means that our system configuration is optimum and allows to access to the entire capacity of the carbon-based negative electrode.

Table 1 : Total charge stored by unmodified BP and PQ-grafted BP electrodes alone and total charge stored by corresponding full hybrid devices using Ni(OH)₂ positive electrode.^a total capacity of carbon-based electrode determined by cyclic voltammetry in three-electrodes cell configuration.

		BP	0.1 equiv. PQ-grafted BP	0.05 equiv. PQ-grafted BP	0.01 equiv. PQ-grafted BP
Negative electrode	Q (mAh) ^a	0.27	0.70	0.57	0.35
Full hybrid device	Q _{initial} (mAh)	0.28	0.66	0.55	0.37
	Q _{final} (mAh)	0.25	0.51	0.38	0.30
	Q _{retention} (%)	87	77	70	82

It is well known that the kinetics associated to a Faradaic reaction lead to charge/discharge times that are much slower than those needed to charge and discharge the electrochemical double-layer¹⁷. To elucidate if the grafting of electroactive molecules would have an impact on the charge/discharge kinetics of hybrid devices, long-term cycling tests were performed using different values of charge/discharge current. Figure 4 shows the capacity evolution upon cycling at different charge/discharge regimes for hybrid devices constituted of unmodified BP and PQ-grafted BP negative electrode.

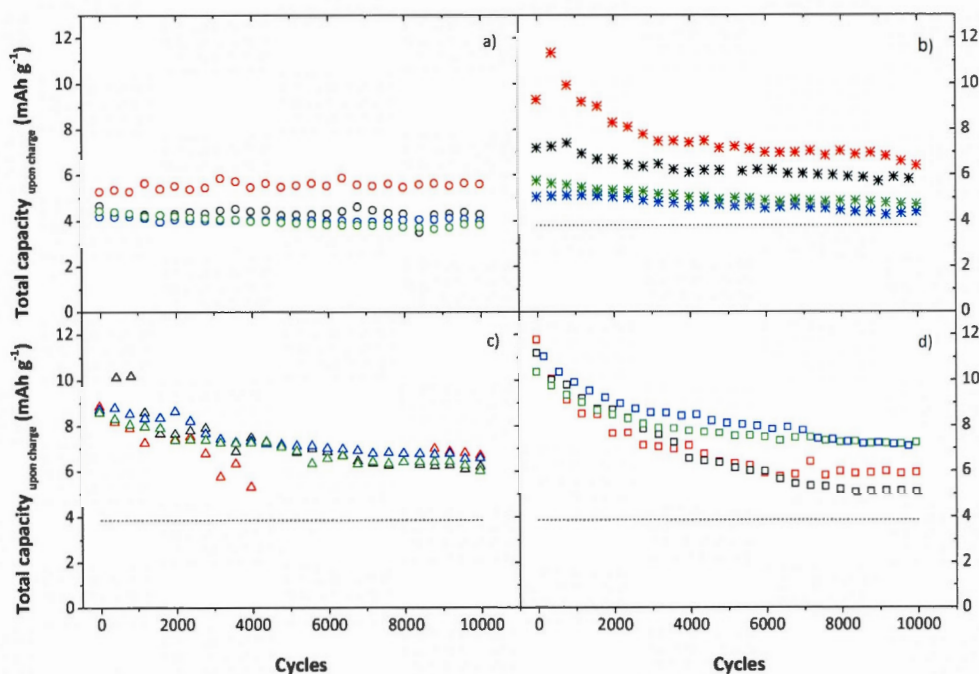


Figure 4: Influence of charge/discharge current on total hybrid device capacity (mAh g^{-1} of total active materials) upon cycling in 1M KOH for a) unmodified BP electrode and PQ-grafted BP electrodes modified with b) 0.01, c) 0.05 and d) 0.1 equiv. compared to carbon. Charge/discharge currents are equal to 5 mA (red), 10 mA (black), 15 mA (blue) and 20 mA (green). The benchmark dotted line represents the total capacity after 10 000 cycles at charge/discharge current of 20 mA for an hybrid device that used unmodified BP negative electrode.

In the case of unmodified BP and low-loading PQ-grafted BP (0.01 equiv. of amine compared to carbon) electrodes, initial capacity is higher for slow charge/discharge rates (Figure 4a and 4b). Indeed, at ± 5 mA the initial capacity reaches 5.3 and 9.4 mAh g^{-1} and then drop to 4.5 and 5.0 mAh g^{-1} when the current is increased to ± 20 mA. For higher amount of grafted PQ molecules, (0.05 or 0.1 equiv. of amine compared to carbon), the initial capacity is not influenced by the charge/discharge rate and the values remain very similar regardless of the applied

current. This is a very interesting result, which means that, using these experimental conditions even at high charge/discharge rates, all PQ molecules remain electroactive and contribute to the increase of the total capacity.

With unmodified BP negative electrode a slight increase of the capacity is observed at low charge/discharge rate (± 5 mA) leading to global capacity retention up to 107 %. Then the capacity retention tends to decrease with increasing the charge/discharge current (Table 2) with a decrease to 87% while the charge/discharge current is increased to 20 mA.

Electrochemical behavior upon cycling is different for grafted powder electrodes. Slow charge/discharge rates are unfavorable and deteriorate the electrode performance (Table 2). In the three cases where PQ molecules are immobilized at the carbon surface, cyclability is improved for higher charge/discharge current. It is especially noticeable in the case of PQ-grafted BP modified with 0.1 equiv. of amine compared to carbon. Capacity retention which does not exceed 46 % for charge/discharge at ± 5 mA can be increased to 77 % with a current of ± 20 mA. Those observations are in good agreement with previous results obtained on stability upon cycling of anthraquinone-grafted activated carbon electrodes and where the capacity fading was attributed to the departure of non-covalently attached species ²⁹. Slow charge/discharge regime would allow more time to ungrafted PQ molecules to leave the electrode surface. Post-mortem analysis of carbon-based electrode after 10 000 cycles have been conducted to verify this hypothesis (*vide infra*).

Table 2 : Influence of charge/discharge current on capacity retention relative to first cycle of full hybrid devices composed of Ni(OH)_2 positive electrode and unmodified BP or PQ-grafted BP negative electrode.

$I_{\text{charge/discharge}}$ (mA)	Capacity retention (%)			
	BP	0.01 equiv. PQ-grafted BP	0.05 equiv. PQ-grafted BP	0.1 equiv. PQ-grafted BP
+/- 5	107	69	76	46
+/- 10	92	81	71	71
+/- 15	95	87	75	62
+/- 20	87	82	70	77

As previously mentioned, the specific energy depends on the maximum operating voltage and device capacity (1). Figure 5a and Figure 5b show galvanostatic charge/discharge profiles at ± 20 mA of full hybrid devices constituted of unmodified BP (Figure 5a) and PQ-grafted BP modified with 0.1 equiv. of amine compared to carbon (Figure 5b) negative electrode. One can remark that PQ molecules grafting leads to an increase of the average operating voltage for the full device from 0.9 to 1 V which, in addition to the capacity increase, will allow to achieve higher specific energies.

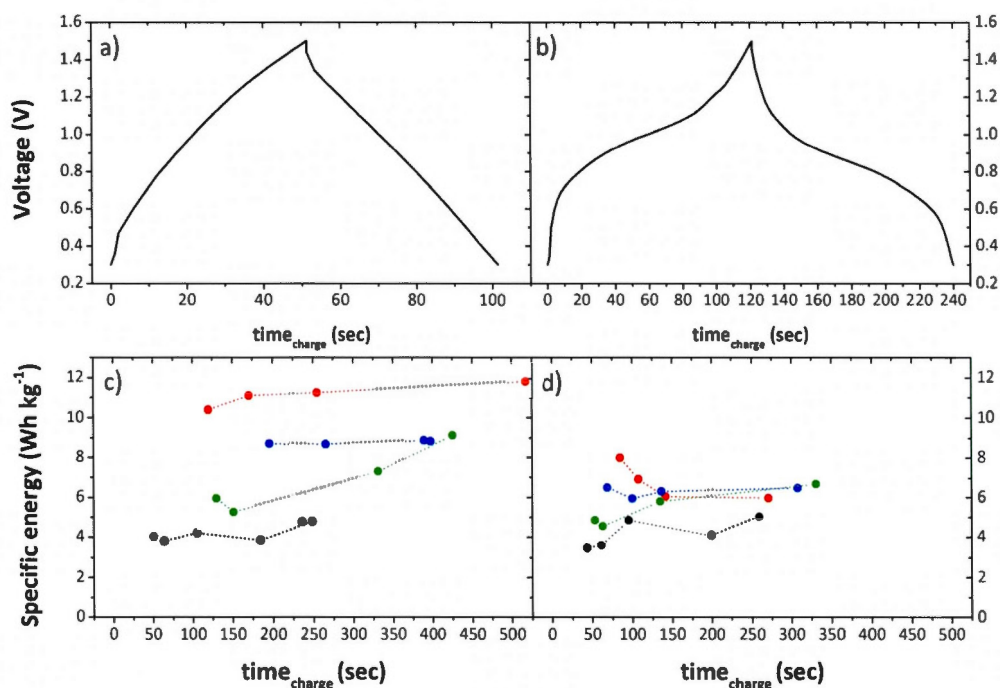


Figure 5: Galvanostatic charge/discharge profiles at 20 mA of full hybrid device constituted of a) unmodified BP and b) PQ-grafted BP modified with 0.1 equiv. of amine compared to carbon negative electrode. Specific energy of full hybrid devices c) at the first cycle and d) after 10 000 cycles, using as negative electrode material unmodified BP (black dots) or PQ-grafted BP modified with 0.01 (green dots), 0.05 (blue dots) and 0.1 (red dots) equiv. of amine compared to carbon as a function of charge time.

PQ molecules grafting at the carbon surface leads to substantial capacity gain (Figure 3). Therefore, for the same applied current, the time needed to charge and discharge the electrode will be higher for grafted sample than for ungrafted ones. In order to compare cycling performance in both cases, it seems more appropriate to plot data versus charge/discharge time and not as a function of the current density.

Figure 5c and Figure 5d display specific energy of full hybrid devices versus the charging time of the first cycle (Figure 5c) and after 10 000 cycles in 1M KOH (Figure 5d). First of all, the decrease of the charging time observed after 10 000 cycles is directly associated to the capacity loss previously noticed in Figure 3. One could have expected that addition of a Faradaic contribution to the carbon electrode would slow down the charge/discharge process due to slower reaction kinetics. However, unexpectedly the benefit of grafting is more significant for high charge/discharge rates. For a charging time of 120 s, the specific energy of a device assembled with a PQ-grafted (with 0.1 equiv. of amine) BP negative electrode is 2.5 times higher than that of a corresponding device using pristine BP carbon electrode (Figure 5c). Despite poorer capacity retention in the case of grafted sample, with the time of charge (120 s) specific energy remains 1.4 times greater after 10 000 cycles (Figure 5d). This is a promising result since grafting strategies allow to improve specific energy without impacting on the specific power. For lower charge/discharge rates the impact of PQ molecules grafting of total capacity is less important.

Post-mortem analysis. To get some insight in the capacity loss observed in the case of PQ-grafted BP negative electrodes, electrochemical post-mortem characterization was performed after cycling. Figure 6 shows an example of cyclic voltammograms and galvanostatic plots recorded before and after 10 000 cycles in 1M KOH at ± 15 mA. One can remark from cyclic voltammetry (Figure 6a) that the capacity loss after cycling is essentially due to a loss of the Faradaic contribution demonstrated by the decrease in intensity of anodic and cathodic waves associated to oxidation and reduction of PQ molecules, respectively. The double layer capacitance, between -0.8 and -1 V vs. Hg/HgO for example, is not affected. The capacity retention of the negative electrode alone, determined from Figure 6, is about 76%, which is really close to the value obtained for the corresponding full hybrid device (Table 2). This

result would imply that the decrease of the total capacity of the hybrid system is only due to the departure of non-covalently attached electroactive species from the carbon surface. It is worthy to notice that the same conclusions can also be drawn for all of our hybrid devices.

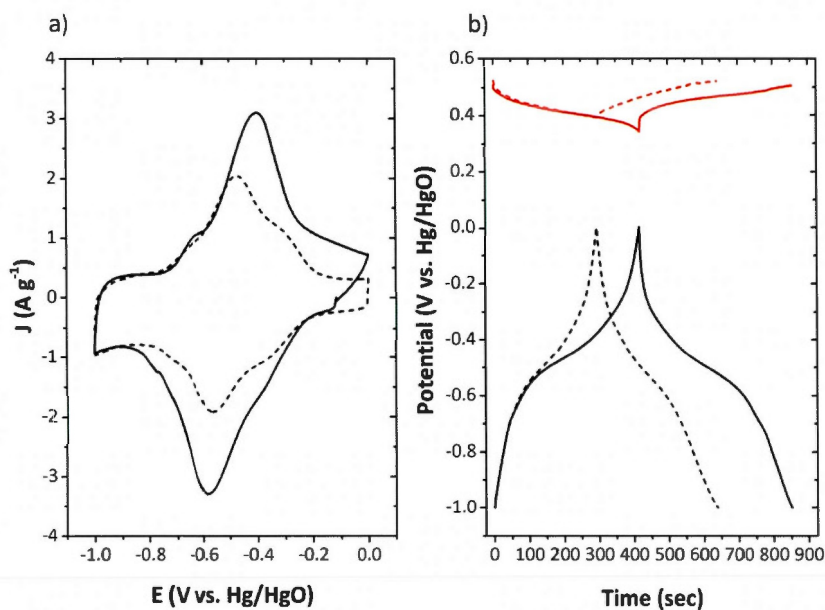


Figure 6: Post-Mortem analysis of full hybrid device constituted of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode and 0.05 equiv. of amine PQ-grafted BP negative electrode a) Cyclic voltammograms at a scan rate of 5 mV s^{-1} in 1M KOH before (solid line) and after 10 000 cycles (dashed line) and b) corresponding galvanostatic charge/discharge plots for positive (red) and negative (black) electrodes before (solid line) and after 10 000 cycles at 15 mA (dashed line).

The constant current charge/discharge data is in good agreement with results obtained from cyclic voltammetry (Figure 6b). After cycling, a shortening of the Faradaic sloped plateau is observed indicating a decrease in the capacity component associated to the grafted molecules. Owing to the reduction of the stored capacity at the negative electrode, the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode is consequently cycled over a narrower potential window.

At this point it would seem relevant to compare our device performances to those obtained previously by Nohara *et al.*²⁴. Their systems present similarities with ours since they also use commercial $\text{Ni}(\text{OH})_2$ battery-type electrode and activated carbon as negative electrode material. Since their device was not equilibrated, the total capacity was limited by the carbon-based negative electrode. However, the polymer hydrogel electrolyte used in their system limits both ionic conductivity and operating voltage (0.8 V). The specific energy was not calculated but nevertheless the values of total device capacitance expressed in farad were given. Activated carbon/polymer hydrogel electrolyte/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hybrid supercapacitor exhibits about 0.9 F at a charge/discharge current of 10 mA. This value is in good agreement with that we have obtained with unmodified BP negative electrode in the same experimental cycling conditions. Indeed, for our unmodified BP/1M KOH/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hybrid system, taking into account an operating voltage of 1.2 V and a stored charge of 1.05 C, the capacitance value is equal to 0.87 F. As an example, in the same cycling conditions, the use of PQ-grafted BP electrode modified with 0.1 equiv. of precursors increases the stored capacity up to 2.5 C. Since the grafting of PQ molecules allow to increase hybrid supercapacitor specific energy, after grafting our devices can achieve higher performance than those reported by Nohara *et al.*

5.2.5 Conclusions

In this study, we report for the first time a strategy to increase the specific energy of an hybrid carbon/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ supercapacitor by grafting electroactive phenanthrenequinone (PQ) molecules onto BP carbon surface. The grafting procedure is based on reduction of *in-situ* generated diazonium cations. This functionalization method is very versatile and experimentally allows a precise control of the amount of grafted PQ molecules. Long-term cycling in 1M KOH with different charge/discharge current values was performed. The highest the concentration of PQ molecules at the

carbon surface, the lowest is the capacity retention. This capacity loss is assigned to the departure of non-covalently attached PQ molecules. Indeed, electrochemical post-mortem characterization demonstrated that the total capacity loss of the full hybrid device is essentially due to the loss of the Faradaic contribution of the negative electrode. However, PQ grafting enables the increase of both total stored capacity and average operating voltage, which contributes to the increase of the specific energy. More importantly, this specific energy increase occurs without affecting the specific power and a performance enhancement is observed for high charge/discharge rate. For a charging time of 120 s, the specific energy of a device assembled with 0.1 equiv. of amine PQ-grafted BP negative electrode is 2.5 times higher than that of a corresponding device using pristine BP carbon electrode. Even after 10 000 charge/discharge cycles at a rate of 20 mA, the specific energy remains 1.4 times greater when PQ-grafted BP is used as negative electrode.

5.2.6 Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for a Discovery Grant to DB and by “Le Ministère du Développement économique, de l’Innovation et de l’Exportation” (MDEIE) from the Québec government. NanoQAM is also acknowledged. ALC thanks French “Ministère des Affaires Etrangères” and “Ministère des Relations Internationales du Québec” for supporting the collaborative French-Québec PhD grant within the framework of the Frontenac program. SAFT is acknowledged for providing the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode.

5.2.7 References

1. P. Poizot and F. Dolhem, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 2003-2003.

2. J. R. Miller and A. F. Burke, *The electrochemical society's interface*, 2008, **17**, 53-53.
3. J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin and O. Crosnier, *MRS Bulletin*, 2011, **36**, 513-522.
4. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors : Scientific fundamentals and technological applications*, Plenum publishers, New York, 1999.
5. M. Winter and R. J. Brodd, *Chemical reviews*, 2004, **104**, 4245-4269.
6. C. Arbizzani, M. Biso, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi and M. Mastragostino, *Journal of Power Sources*, 2008, **185**, 1575-1579.
7. E. Frackowiak, G. Lota and J. Pernak, *Solid State Ionics*, 2005, 3-5.
8. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach and R. S. Ruoff, *Science*, 2011, **332**, 1537-1541.
9. P. Simon and A. Burke, *The electrochemical society's interface*, 2008, **17**, 38-38.
10. C. R. Pérez, S.-H. Yeon, J. Ségalini, V. Presser, P.-L. Taberna, P. Simon and Y. Gogotsi, *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**, 1081-1089.
11. W.-Y. Tsai, P.-C. Gao, B. Daffos, P.-L. Taberna, C. R. Perez, Y. Gogotsi, F. Favier and P. Simon, *Electrochemistry Communications*, 2013, **34**, 109-112.
12. D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna and P. Simon, *Nature nanotechnology*, 2010, **5**, 651-654.
13. M. Galinski, a. Lewandowski and I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 5567-5580.
14. G. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini and S. Passerini, *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 1325-1332.
15. J. K. McDonough, A. I. Frolov, V. Presser, J. Niu, C. H. Miller, T. Ubieto, M. V. Fedorov and Y. Gogotsi, *Carbon*, 2012, **50**, 3298-3309.
16. G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier and T. Zheng, *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**, A930-A930.
17. W. G. Pell and B. E. Conway, *Journal of Power Sources*, 2004, **136**, 334-345.
18. A. L. Beliakov and A. M. Brintsev, in *Proceedings of the 7th international seminar on double-layer capacitors and similar energy storage devices*, Deerfield beach, FL, 1997.

19. I. N. Varakin, A. D. Klementov, S. V. Litvinenko, N. F. Staradubstev and A. B. Stepanov, in *Proceedings of the 8th international seminar on double-layer capacitors and similar devcices*, Florida educational seminars Inc., 1998.
20. H. Inoue, Y. Namba and E. Higuchi, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 6239-6244.
21. S. Faraji and F. N. Ani, *Journal of Power Sources*, 2014, **263**, 338-360.
22. V. Ganesh, S. Pitchumani and V. Lakshminarayanan, *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 1523-1532.
23. G.-W. Yang, C.-L. Xu and H.-L. Li, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2008, 6537-6539.
24. S. Nohara, T. Asahina, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, N. Sugoh, H. Iwasaki and C. Iwakura, *Journal of Power Sources*, 2006, **157**, 605-609.
25. J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi and F. Wei, *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**, 2632-2641.
26. J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin and J. H. Kim, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, **5**, H7-H7.
27. Y. Wang, D. Zhou, D. Zhao, M. Hou, C. Wang and Y. Xia, *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **160**, A98-A104.
28. L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard and J. Gaubicher, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 5379-5379.
29. G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4117-4122.
30. A. Le Comte, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 2014, **137**, 447-453.
31. A. Le Comte, D. Chhin, A. Gagnon, R. Retoux, T. Brousse and D. Bélanger, *Submitted* 2014.
32. A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse and Bélanger, *Electrochemistry*, 2013, **81**, 863-866.

5.3 Résultats complémentaires

5.3.1 Efficacité coulombique des systèmes hybrides

L'efficacité coulombique η est une caractéristique importante d'un système de stockage ¹⁹⁹. Exprimée en pourcentage, elle représente le rapport entre la charge stockée lors de la décharge et lors de la charge. Si elle est systématiquement calculée pour les batteries, des valeurs sont plus rarement rapportées dans la littérature pour les supercondensateurs. Nous nous sommes interrogés sur l'évolution de cette efficacité coulombique en fonction du taux de greffage des électrodes et du régime de charge/décharge. Les résultats sont présentés à la Figure 5.5. Dans un 1^{er} temps, on peut remarquer que quel que soit le système étudié, η atteint des valeurs élevées comprises entre 89 et 99 %. A titre de comparaison, pour des configurations similaires du type $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{KOH}/\text{carbone activé}$, Ganesh *et al.* obtiennent des valeurs de η comprises entre 80-90% ¹⁹³.

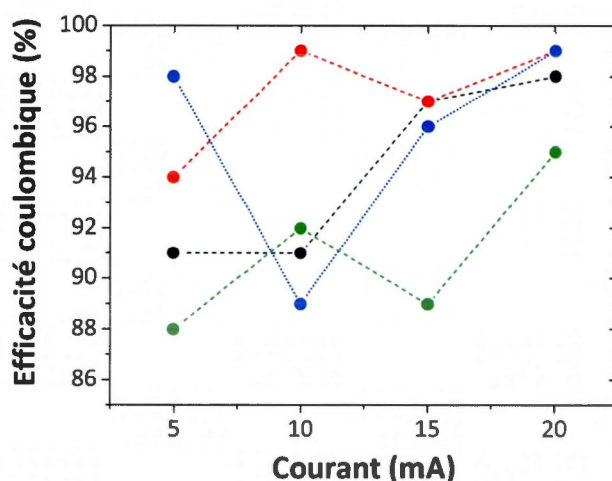


Figure 5.5 Efficacité coulombique (%) en fonction du courant de charge/décharge imposé pour des systèmes hybrides composés d'une électrode négative de carbone non modifié (noir) ou de carbone greffé avec 0.01 (vert), 0.05 (bleu) ou 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone.

D'après la Figure 5.5, la tendance est à l'augmentation de η avec le courant de charge/décharge et avec la quantité de molécules greffées. Les valeurs les plus élevées étant obtenues pour des concentrations en amine de 0.05 et 0.1 équiv. par rapport à la quantité de carbone et pour un courant de charge/décharge de ± 20 mA. Ces résultats sont plutôt surprenants puisque c'est la tendance inverse qui est plus souvent observée, à savoir une diminution de η avec l'ajout d'une contribution faradique et avec l'augmentation du régime de charge/décharge ². Ce résultat est donc encourageant puisqu'il nous montre que le greffage de molécules électroactives ne dégrade pas l'efficacité coulombique des dispositifs.

5.3.2 Influence de la température de fonctionnement

Pour satisfaire les cahiers des charges d'applications dans le domaine militaire ou des transports, les supercondensateurs doivent être capables de travailler dans une large gamme de température (entre -30 et $+60^{\circ}\text{C}$). Cependant, la température de fonctionnement est un paramètre extrêmement important qui va influencer entre autre la conductivité ionique de l'électrolyte ainsi que la dégradation des matériaux d'électrode et de l'électrolyte ²⁰⁰. De façon générale une augmentation de la température va améliorer les performances des dispositifs à court terme, en diminuant la résistance de l'électrolyte et donc la résistance équivalente en série dont dépend la puissance spécifique, mais provoquera une dégradation prématurée des électrodes et/ou de l'électrolyte.

Nous avons donc évalué l'influence de la température de fonctionnement sur les performances en cyclage de nos systèmes hybrides de façon simple, en réalisant deux séries de tests, l'une à 25°C et l'autre à 0°C . Le courant de charge/décharge utilisé était égal à ± 20 mA et les systèmes constitués d'une électrode négative de carbone non modifié ou greffé avec 0.1 équivalent d'amine par rapport au carbone. Les résultats sont présentés à la Figure 5.6.

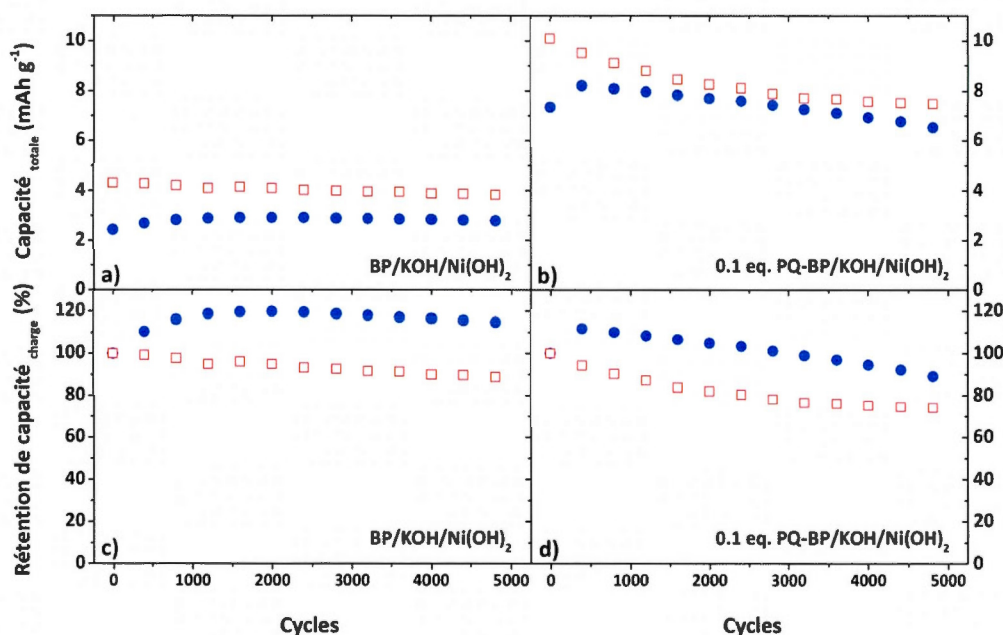


Figure 5.6 Influence de la température de fonctionnement sur la capacité totale (a et b) et sur (c et d) la rétention de capacité en cours de cyclage de supercondensateurs hybrides constitués d'une électrode négative (a et c) de carbone non-modifié ou (b et d) greffé avec 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone. Le courant de charge/décharge utilisé est de 20 mA, et les mesures ont été réalisées à 25 (carrés rouges) et 0°C (ronds bleus)

Si nous nous intéressons en premier lieu à l'évolution de la capacité totale (cf. Figure 5.6a et Figure 5.6b), on note que les valeurs de capacité à 0°C sont légèrement inférieures à celles obtenues à 25°C en particulier au premier cycle, ce qui est en accord avec les observations de Conway²⁰⁰. Pour l'électrode négative greffée par exemple, les valeurs de capacités initiales sont égales à 10.1 et 7.4 mAh g⁻¹ pour des températures de fonctionnement de 25 et 0°C respectivement. Après 5000 cycles, cet écart se réduit à des valeurs égales à 7.6 et 6.6 mAh g⁻¹.

A 0°C, pour les deux électrodes une augmentation de capacité a lieu lors des 200 premiers cycles. Elle est ensuite suivie d'une stabilisation pour l'électrode négative non greffée et d'une décroissance pour l'électrode négative greffée. Si les valeurs de capacité en mAh g⁻¹ sont inférieures, la rétention de capacité au bout de 5000 cycles est meilleure à 0°C. L'efficacité coulombique η est indépendante de la température et atteint 99 % lorsque l'électrode négative est greffée et 98% lorsqu'elle ne l'est pas. Nos dispositifs hybrides présentent donc de bonnes performances en cyclage même à basse température.

5.3.3 Autodécharge des dispositifs hybrides

L'autodécharge est un phénomène qui a lieu dans les systèmes de stockage électrochimique, supercondensateurs ou batteries, lorsque ceux-ci sont stockés à l'état chargé et laissés en circuit ouvert pendant un certain temps. Elle peut diminuer les performances et/ou limiter les applications des systèmes. Généralement les supercondensateurs à double couche électrochimique présentent une autodécharge plus importante que celle des batteries à une température donnée ²⁰¹. Elle peut être due à une surcharge du dispositif au-delà du domaine de stabilité de l'électrolyte, à la présence d'impuretés oxydables ou réductibles dans l'électrolyte ou à des fonctions redox à la surface de l'électrode ²⁰¹.

Des expériences d'autodécharge ont été réalisées sur nos systèmes hybrides. Les quinones étant connues pour catalyser la réduction de l'oxygène ^{154,182}, cette série d'expériences a été effectuée sous flux constant de N₂. Après 20 cycles de charge/décharge à ± 5 mA, les dispositifs sont maintenus à l'état chargé pendant 2 heures (1.5 V). Après l'arrêt de l'application du courant, l'évolution du potentiel en circuit ouvert est enregistrée pendant 24 heures. Il est également intéressant d'ajouter dans la cellule électrochimique une électrode de référence pour pouvoir suivre spécifiquement l'évolution du potentiel de chacune des électrodes.

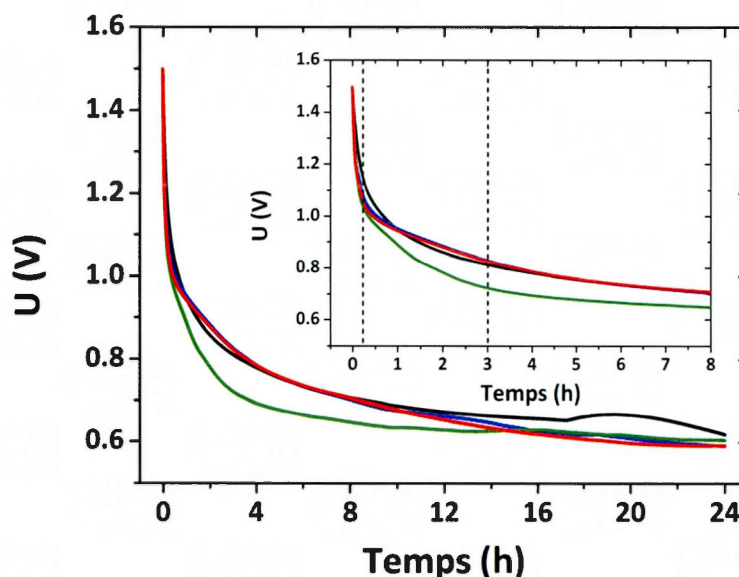


Figure 5.7 Autodécharge sous flux d'azote dans KOH 1M de dispositifs constitués d'une électrode négative de carbone non-modifié (noir) ou de carbone greffé avec 0.01 (vert), 0.05 (bleu) et 0.1 (rouge) équivalent d'amine comparé au carbone. Un agrandissement de la courbe pendant les huit 1^{ères} heures est présenté en inséré.

L'évolution du potentiel d'autodécharge pour des supercondensateurs hybrides constitués d'une électrode négative de carbone BP greffé ou non est présentée à la Figure 5.7. On constate immédiatement que dans le cas où l'électrode négative est greffée, l'allure des courbes est très similaire, en particulier dans le cas des poudres modifiées avec 0.05 ou 0.1 équiv. d'amine. Une chute de potentiel très abrupte de 1.5 à 1.05 V a lieu dans les 10 premières minutes. Un changement de pente est ensuite observé sur les courbes dans un intervalle de 1.05 à 0.8 V environ, notons que c'est dans cette gamme de tension que se produisent les réactions redox associées aux molécules greffées. Finalement, la tension se stabilise pour atteindre une valeur finale autour de 0.6 V. Dans le cas où l'électrode négative n'est pas greffée avec des molécules de PQ, aucun changement de courbure n'est visible sur la courbe à partir

de 1.05 V. La même abrupte chute de tension a lieu dans les premiers instants de l'expérience puis la tension va tendre vers la même valeur finale de 0.6 V. on peut donc dire que la présence de molécules de PQ en surface du carbone ne modifie pas de façon drastique l'autodécharge des systèmes hybrides.

Il est maintenant intéressant d'étudier plus en détail l'évolution du potentiel de chacune des deux électrodes. La Figure 5.8 montre l'exemple particulier du dispositif constitué d'une électrode négative de carbone greffé avec 0.1 équiv. d'amine. Il apparaît clair sur cette figure que l'autodécharge du dispositif complet est principalement due à l'électrode capacitive. Encore une fois, ce résultat est en accord avec des prédictions de Conway précisant que l'autodécharge d'une électrode capacitive est plus importante que celle d'une électrode faradique²⁰².

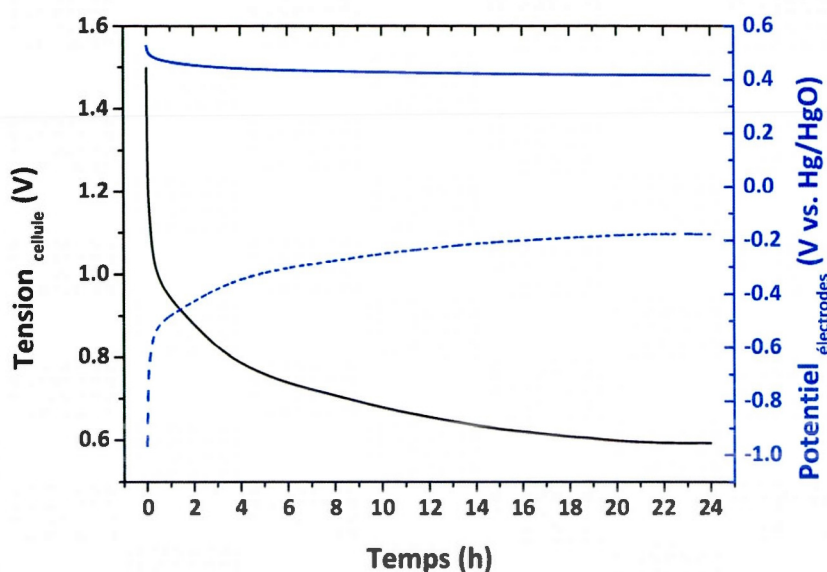


Figure 5.8 Autodécharge sous flux d'azote dans KOH 1M d'un dispositif constitué d'une électrode négative de carbone greffé 0.1 équivalent d'amine comparé au carbone. L'évolution de la tension de cellule est représentée en noir, celle des potentiels des électrodes positive (trait plein) et négative (trait pointillé) en bleu.

Les phénomènes d'autodécharge ne doivent absolument pas être négligés dans les dispositifs hybrides. Comme montré dans la Figure 5.8, l'électrode capacitive va souffrir d'une autodécharge plus importante que l'électrode faradique. Si une situation d'autodécharge se produit, une éventuelle recharge ultérieure du dispositif entraînera une surcharge de l'électrode dont le potentiel est resté constant, c'est-à-dire de l'électrode faradique. Cette surcharge peut provoquer une détérioration rapide et irréversible de l'électrode et donc une diminution des performances en cyclage²⁰².

5.4 Conclusions du chapitre

Les supercondensateurs hybrides, constitués d'une électrode faradique de batterie et d'une électrode capacitive à base de carbone activé, sont des dispositifs extrêmement prometteurs et qui présentent de nombreux avantages par rapport aux systèmes symétriques conventionnels.

Dans une configuration symétrique classique, carbone/carbone par exemple, chacune des électrodes ne cycle effectivement que dans la moitié de sa plage de potentiel totale. Lorsque l'on passe à une configuration hybride et que les matériaux sont choisis de sorte que leurs domaines de stabilité électrochimique soient complémentaires, chacune des électrodes va pouvoir travailler sur l'intégralité de sa plage de potentiel. Il devient donc possible d'atteindre des tensions de travail supérieures à 1.23 V tout en gardant un électrolyte aqueux plus sécuritaire et possédant des conductivités ioniques élevées. De plus, la capacité du dispositif complet va être augmentée grâce à l'électrode faradique qui agit comme une « réserve de coulomb ». L'électrode capacitive quant à elle permet de maintenir des vitesses de charge/décharge relativement élevées.

Dans le chapitre précédent nous avons vu que les électrodes de carbone activé greffé avec la PQ présentent de très bonnes performances lors de cyclage en milieu alcalin. L'objectif de cette étude a donc été de les utiliser dans des supercondensateurs hybrides carbone/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pour augmenter leur énergie spécifique. Des systèmes hybrides ont donc été assemblés en combinant une électrode négative de carbone greffé avec une électrode positive de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ disponible commercialement. La charge stockée par les dispositifs complets est extrêmement proche de celle disponible dans l'électrode de carbone. La configuration utilisée est donc optimale et permet de profiter de toute la capacité de l'électrode négative.

L'ajout de molécules de PQ électroactives en surface du carbone va permettre une forte augmentation de la capacité totale initiale (jusqu'à un facteur 2.5) qui s'accompagne d'une augmentation du temps de charge/décharge pour une valeur de courant donnée. Néanmoins, plus la concentration de molécules greffées est importante, plus la rétention de capacité après 10 000 cycles est faible. Ceci est dû à une diminution de la composante faradique de l'électrode négative associée au départ des molécules non greffées de façon covalente au substrat. Il est tout de même important de noter que malgré cette perte en cyclage, la capacité d'un dispositif constitué d'une électrode de carbone greffé à partir de 0.1 équiv. de la 2-aminoPQ demeure environ deux fois plus élevée que celle d'un dispositif possédant une électrode négative non greffée.

Le résultat le plus encourageant concerne l'effet du régime de charge/décharge. Intuitivement, on aurait pu s'attendre à un impact négatif du greffage sur la puissance spécifique, puisque les cinétiques de réaction associées à des processus faradiques sont beaucoup plus lentes que celles nécessaires à la formation

de la double couche électrochimique. Mais au contraire, le greffage a un impact plus important et plus bénéfique pour des courants de charge/décharge élevés. L'augmentation de l'énergie spécifique par greffage de molécules électroactives sur le carbone peut donc avoir lieu sans affecter la puissance spécifique.

[Cette page a été laissée intentionnellement blanche]

CONCLUSIONS GENERALES

La finalité de ce projet de thèse visait le développement d'un supercondensateur électrochimique hybride constitué d'une électrode positive faradique de Ni(OH)_2 et d'une électrode négative capacitive de carbone dans un électrolyte alcalin. L'objectif principal a été la mise au point d'une stratégie pour améliorer les performances de ces systèmes en travaillant sur l'augmentation de la capacité stockée par l'électrode de carbone.

Pour atteindre cet objectif, l'approche retenue a été le greffage covalent de molécules électroactives à la surface du carbone. Les molécules choisies, capables d'échanger plus d'un électron, vont apporter une contribution faradique à la capacité totale de l'électrode carbonée.

De nombreuses équipes de recherche se tournent vers le stockage de l'énergie à partir de composés organiques, avec notamment le développement récent de batteries tout-organique ⁴⁻⁶. Ces molécules organiques peuvent être potentiellement issues de la biomasse et sont à 100% recyclables par combustion ⁷⁷. Dans le cas d'un matériau faradique massif, pour bénéficier de toute la capacité théorique, les réactions d'oxydo-réduction doivent avoir lieu dans tout le volume du matériau. C'est un cas de figure difficile à obtenir en pratique, le stockage des charges ayant plutôt lieu en surface des matériaux d'électrode. Pour cette raison, un grand nombre d'équipes travaillent à la diminution de la taille des particules de matériau actif, jusqu'à une nanostructuration des matériaux d'électrode. Lorsque des molécules électroactives sont immobilisées sous forme de film mince à la surface d'un substrat conducteur les cinétiques de réaction d'oxydo-réduction vont être beaucoup plus rapides que dans le

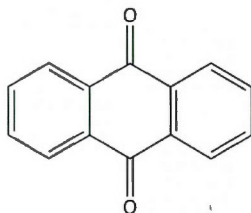
cas précédent, ce qui assurera la conservation de temps de charge/décharge courts et donc de puissances spécifiques élevées.

Cette voie présente également un autre avantage appréciable. L'immobilisation de molécules organiques à la surface du carbone ne modifiera pas le volume final de l'électrode. Plus que l'augmentation de la capacité spécifique ($C\ g^{-1}$) et de l'énergie spécifique ($Wh\ kg^{-1}$), cette approche va permettre une très nette amélioration de la densité volumique d'énergie ($Wh\ L^{-1}$) et de puissance ($W\ L^{-1}$). Ces dernières grandeurs sont bien plus déterminantes dans les applications mobiles (véhicules, appareils électroniques portables) pour lesquelles on cherche à diminuer au maximum le poids des composants et où le volume alloué au système de stockage est limité.

Concernant le choix de la molécule, il va dépendre de son potentiel redox dans l'électrolyte considéré. Du fait de l'utilisation de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ comme matériau d'électrode positive, l'utilisation d'un électrolyte alcalin est incontournable. L'optimisation a donc porté sur un matériau d'électrode négative. En d'autres termes, le potentiel redox de la molécule à greffer doit être le plus négatif possible. Les quinones sont des molécules particulièrement intéressantes capables d'échanger deux électrons. Il est possible de moduler leur potentiel d'oxydo-réduction en substituant différents groupements ou en modifiant la position des fonctions électroactives sur les sites aromatiques.

Nous nous sommes intéressés à deux molécules en particulier, l'anthraquinone et la phénanthrènequinone, dont les structures sont présentées à la Figure Conclusion.1.

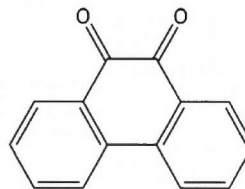
a)



9,10-anthraquinone

$M_w = 208 \text{ g mol}^{-1}$
 $Q_{\max} = 256 \text{ mAh g}^{-1}$
 $E_{\text{dans KOH } 1\text{M}} = -0.9 \text{ V vs. Hg/HgO}$

b)



9,10-phénanthrènequinone

$M_w = 208 \text{ g mol}^{-1}$
 $Q_{\max} = 256 \text{ mAh g}^{-1}$
 $E_{\text{dans KOH } 1\text{M}} = -0.6 \text{ V vs. Hg/HgO}$

Figure Conclusion.1 Structure de a) la 9,10-anthraquinone et b) la phénanthrènequinone. La masse molaire M_w , la capacité faradique maximale exprimée par gramme de molécule Q_{\max} et le potentiel redox dans KOH 1M $E_{\text{dans KOH } 1\text{M}}$ sont donnés pour les deux molécules

L'anthraquinone a déjà été utilisée au laboratoire pour des applications comme matériau d'électrode négative de supercondensateur puisqu'elle présente un potentiel redox relativement bas de -0,9 V vs. Hg/HgO dans KOH 1M. La deuxième molécule étudiée est la phénanthrènequinone qui possède la même masse molaire et donc la même capacité faradique théorique. En revanche, le changement de position des deux fonctions cétones, maintenant en ortho l'une par rapport à l'autre, déplace le potentiel redox d'environ 300 mV vers les valeurs plus positives.

La réduction de cations diazonium générés *in-situ* a été utilisée pour la fonctionnalisation des poudres de carbone. Le pouvoir réducteur du carbone activé permet que la réaction soit spontanée, sans polarisation du substrat. C'est une méthode simple et versatile qui mène à la formation d'une liaison covalente entre la molécule et la surface de carbone.

Dans ce manuscrit, l'ordre de présentation des articles est véritablement l'ordre chronologique avec lesquelles les expériences ont été réalisées. Il traduit donc également le cheminement scientifique suivi tout au long de cette thèse.

Le même carbone activé a été utilisé pendant la totalité du projet, l'objectif étant de se concentrer sur la compréhension des phénomènes liés au greffage et sur l'influence de la molécule choisie. Des travaux antérieurs portant sur l'influence de la structure microporeuse du carbone sur les performances électrochimiques des électrodes ont aiguillé notre choix vers le carbone activé Black Pearls 2000 de la société Cabot. Il présente une surface spécifique de l'ordre de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et la surface développée par les pores de diamètre inférieur à 2 nm (micropores) représente près de 70% de la surface développée totale ¹³³.

Les travaux ont débuté avec le greffage d'anthraquinone. L'importance de la position de la fonction amine, et donc du point d'ancrage de la molécule sur le substrat, a été rapidement identifiée. Par la suite il a été primordial de s'assurer de l'électroactivité de toutes les molécules greffées. S'il s'agit d'un greffage de molécules électroactives, la méthode la plus commune et la plus simple vise à utiliser la voltamétrie cyclique pour estimer la quantité de molécules présentes à la surface. L'utilisation de cette technique nécessite implicitement de faire l'approximation que toutes les molécules greffées sont bien accessibles et actives électrochimiquement.

L'anthraquinone n'est composée que de carbone, d'oxygène et d'hydrogène et le carbone Black Pearls présente une concentration surfacique élevée en fonctions oxygénées. Il peut s'avérer délicat de différencier l'oxygène apporté par les molécules de celui présent originellement à la surface du carbone. L'utilisation de techniques standards de caractérisation de surface, du type XPS ou FTIR, n'est pas non plus adaptée. Nous avons donc utilisé une anthraquinone marquée avec un atome de chlore plus facile à caractériser. Les résultats obtenus par des analyses spectroscopiques, électrochimiques, thermogravimétriques, et élémentaires ont donné

des concentrations surfaciques très similaires. En considérant la surface d'une molécule d'anthraquinone à plat égale à 94 \AA^2 ¹⁸³, la concentration surfacique théorique maximale est de l'ordre de $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. Les valeurs expérimentales obtenues s'échelonnent entre 5.5×10^{-11} et $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. Elles sont en accord avec les hypothèses proposées par Toupin et Bélanger¹⁴¹ et suggèrent la formation de monocouches localisées sur des sites très réactifs, typiquement sur les plans de bordure du carbone. L'approximation de départ est donc correcte dans le cas de l'anthraquinone, il est maintenant possible d'admettre que toutes les molécules greffées sont électrochimiquement actives et accessibles.

Ces résultats ont conduit à la parution du 1^{er} article dans la revue *Electrochemistry*.

Une fois certain de la quantité de molécules greffées, l'étape suivante a consisté à évaluer la stabilité des électrodes greffées lors de cyclage en milieu alcalin. Très vite, une perte irréversible du signal faradique a été constatée se traduisant par une diminution de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction relatives aux molécules greffées. L'origine de cette perte est véritablement électrochimique et a été rapidement attribuée au départ des molécules non greffées de façon covalente. En effet, la réduction de l'anthraquinone en milieu alcalin entraîne la formation d'une espèce dianionique soluble dans l'électrolyte. Si cette espèce n'est pas liée à la surface du carbone via une liaison forte elle est désorbée dans l'électrolyte au cours du cyclage de l'électrode. Des cyclages en mode galvanostatique ou des expériences de voltamétrie cyclique répétées en milieu alcalin deviennent donc un moyen efficace pour vérifier la force de liaison entre la molécule et le substrat.

Pour trouver une solution à ce problème, il nous a fallu développer une nouvelle méthodologie de greffage plus efficace et limitant au maximum l'adsorption

des quinones. Pour ce faire nous avons cherché à réaliser la réaction de diazotation au plus près de la surface de carbone. Les aminoanthraquinones sont adsorbées en phase liquide sur le carbone Black Pearls et une électrode composite a été préparée par ajout d'un agent conducteur électronique (noir de carbone) et d'un liant polymère. La diazotation est ensuite induite électrochimiquement alors que les molécules sont confinées à l'intérieur de l'électrode. Cette méthode est simple et permet de s'affranchir des étapes de nettoyage et de filtration des poudres greffées qui nécessitent des quantités importantes de solvants organiques. En effet, si l'on considère une masse de 100 mg de carbone activé à greffer, la procédure de nettoyage « standard » post-greffage nécessite près de 300 mL de chacun des 4 solvants organiques utilisés à savoir, l'acétonitrile, le DMF, l'acétone et le méthanol. Notre nouvelle approche permet une économie de près de 1,2 L de solvants organiques. De plus, nous avons pu mettre en avant une amélioration de la stabilité des électrodes par rapport à celles modifiées par la voie classique.

Ces résultats ont conduit à la parution du 2^{ème} article dans la revue *Electrochimica Acta*

Devant la stabilité en cyclage médiocre des électrodes greffées avec l'anthraquinone nous nous sommes ensuite tournés vers le greffage d'une deuxième molécule, la 9,10-phénanthrènequinone. Les étapes de synthèse du dérivé aminé et de fonctionnalisation de surface ont été réalisées avec succès. L'impact du greffage sur la structure microporeuse du carbone est très similaire à celui observé avec l'anthraquinone. Une diminution très rapide de la surface développée est constatée due à un blocage des micropores par les molécules greffées. Ce résultat confirme bien que les zones de défauts et les plans de bordure du carbone sont des sites préférentiels du greffage. La présence des molécules en surface du carbone a été confirmée par imagerie, par analyse thermogravimétrique, par spectroscopie et par électrochimie. La

concentration surfacique de phénanthrènequinone peut être contrôlée très facilement en variant les conditions expérimentales lors du greffage. De plus, la très bonne tenue des électrodes en cyclage confirme la force de la liaison entre la molécule et le substrat. Finalement une étude comparative menée sur le comportement en cyclage d'électrodes greffées avec de l'anthraquinone et de la phénanthrènequinone a montré des résultats tout à fait surprenants. Malgré les apparentes similarités entre les deux molécules, la position des deux fonctions cétone semble jouer un rôle crucial sur l'efficacité du greffage et sur la stabilité des électrodes greffées. L'une des hypothèses permettant d'expliquer ces résultats pourrait être la suivante : nous avons déjà vu précédemment qu'en milieu basique la réduction des deux quinones entraîne la formation d'une espèce dianionique. Dans notre cas de figure, les contre-ions qui contrebalancent ces charges négatives sont probablement des cations de l'électrolyte (K^+ , H^+) ou des molécules d'eau formant des liaisons hydrogène comme cela est représenté sur le Schéma Conclusion.1.

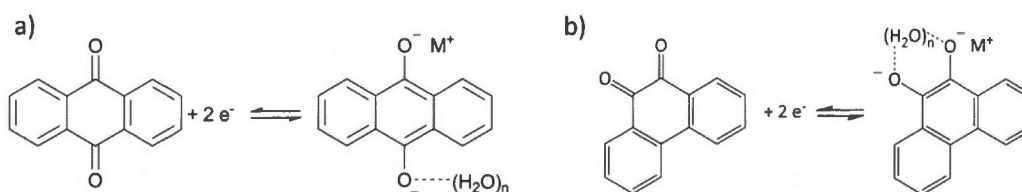


Schéma.Conclusion 1 Réactions d'oxydo-réduction de a) l'anthraquinone et b) la phénanthrènequinone en milieu basique.

Dans le cas de l'anthraquinone, l'éloignement des fonctions cétones pourrait rendre plus difficile la stabilisation des charges négatives. Le potentiel de réduction étant négatif ($-0,9$ V vs. Hg/HgO dans KOH 1M), des phénomènes de répulsion électrostatique peuvent voir lieu entre la forme réduite de l'anthraquinone et la surface de l'électrode elle aussi chargée négativement. Avec la phénanthrènequinone,

cette fois-ci la proximité des deux fonctions cétone pourrait participer à une meilleure stabilisation de l'espèce réduite. Il en découlerait moins d'effet de répulsion électrostatique de l'électrode et donc une meilleure stabilité des électrodes modifiées

Ces résultats ont conduit à l'écriture du 3^{ème} article et à sa soumission à la revue Journal of Materials Chemistry A.

Finalement, les électrodes greffées avec la phénanthrènequinone ayant montré de très bonnes performances en cyclage, ce projet de thèse s'est conclu par des caractérisations électrochimiques de systèmes hybrides complets. Des dispositifs ont été assemblés en combinant les électrodes de carbone greffé avec des électrodes commerciales de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Des systèmes « témoins » constitués d'une électrode négative non greffée ont également été élaborés pour bien identifier l'apport du greffage sur les performances d'un système hybride complet. La configuration utilisée est optimale puisqu'elle permet de bénéficier de toute la capacité de l'électrode négative et que les supercondensateurs électrochimiques hybrides ont démontré des cyclabilités allant jusqu'à au moins 10 000 cycles. La capacité initiale augmente avec le taux de greffage du carbone jusqu'à atteindre 2,5 fois la valeur obtenue pour un système carbone/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Toutefois, avec l'augmentation de la quantité de molécules greffées diminue la rétention de capacité. Des analyses post-mortem des électrodes ont permis d'attribuer cette perte en cyclage à une diminution de la contribution faradique due au départ de molécules non greffées de façon covalente à la surface du carbone.

On constate un réel bénéfice du greffage sur la capacité et donc *a fortiori* sur l'énergie spécifique stockée par les dispositifs hybrides. Le résultat le plus encourageant concerne l'impact du greffage sur le temps de charge/décharge. Intuitivement, on aurait pu s'attendre à ce que l'ajout de molécules électroactives

ralentisse les cinétiques de charge/décharge des électrodes. Or les résultats nous montrent la tendance inverse. L'apport du greffage est plus significatif pour des régimes de charge/décharge élevés. Conformément à nos attentes, la fonctionnalisation du carbone permet donc d'augmenter efficacement l'énergie spécifique sans impacter sur la puissance spécifique en maintenant des vitesses de charge/décharge relativement rapides pour ce type de dispositif.

Ces résultats ont conduit à la préparation du 4^{ème} article.

L'objectif de départ a donc été atteint. Toutes les étapes, à partir du greffage du carbone activé jusqu'aux caractérisations électrochimiques des supercondensateurs hybrides complets ont été menées à bien. Des modifications de la méthodologie et un changement de molécule ont permis de résoudre des différents problèmes rencontrés au cours du projet.

La stratégie de fonctionnalisation du carbone s'est avérée tout à fait adaptée à notre objectif et a permis une nette amélioration des performances des dispositifs hybrides. La simplicité de mise en œuvre des réactions de greffage rendrait possible la préparation de dispositifs à plus grande échelle. C'est d'ailleurs l'objectif du projet ICROSS (Improved Carbon- based Redox-active Organic Storage Systems), déposé à l'ANR dans le programme PROGELEC (production renouvelable et gestion de l'électricité) et accepté à l'automne 2013. Ce projet vise également à augmenter l'énergie spécifique des électrodes de supercondensateur électrochimique en fonctionnalisant les substrats carbonés par des molécules organiques. Le greffage de molécules électroactives permet d'aller jusqu'à multiplier par un facteur 2.5 la capacité stockée par un supercondensateur hybride carbone/Ni(OH)₂ sans modifier le volume global occupé par les électrodes.

On peut tout de même prendre du recul sur les résultats obtenus. En étudiant le comportement en cyclage des électrodes greffées, nous avons attribué la diminution de la contribution faradique à un départ des molécules non liées de façon covalente à la surface du carbone. Une étude par spectroscopie UV-visible sur une électrode de carbone adsorbé avec de l'anthraquinone a effectivement permis de montrer la désorption des molécules dans l'électrolyte. Toutefois, les concentrations étant trop faibles, cette étude ne nous a pas permis d'effectuer des mesures quantitatives. Il n'a donc pas été possible d'évaluer la concentration de molécules d'anthraquinone libérée en solution pour la comparer avec la quantité de molécule initialement présente à la surface du carbone. Il est donc probable qu'une partie de la diminution du signal faradique soit due à une perte de l'électroactivité des molécules greffées. Une étude de l'évolution de la surface microporeuse des électrodes greffées avant et après cyclage permettrait d'obtenir plus d'informations sur ce point. Il faut tout de même se rappeler que l'origine de ce phénomène de perte est électrochimique. Il serait donc nécessaire pour ces analyses de récupérer la pâte composite après cyclage ce qui pourrait entraîner quelques difficultés techniques.

Finalement, c'est un faisant le choix du couple matériau carboné/molécule organique qu'il faut être vigilant. En effet, le carbone est un substrat complexe. Ses caractéristiques physico-chimiques telles que sa structure microporeuse, la présence de fonctions oxygénées à sa surface ou sa conductivité électronique vont impacter sur l'efficacité de la réaction. Les études XPS menées lors de cette thèse montrent une participation active des fonctions oxygénées de surface, particulièrement carboxyliques, au processus de greffage. Des études, antérieures à cette thèse, réalisées au laboratoire Bélanger sur le choix du matériau carboné, aussi bien en termes de capacité que de stabilité en cyclage, ont aiguillé notre choix vers le Black Pearls 2000. Ce matériau présente de nombreux points forts tels que sa surface

spécifique élevée et sa bonne conductivité électronique. Dans les procédures de greffage spontané via la réduction de cations diazonium le matériau substrat joue un rôle important. Le carbone Black Pearls est tout à fait compatible avec cette stratégie de fonctionnalisation puisque le greffage spontané de sa surface est très efficace. L'immobilisation de molécules électroactives à la surface du Black Pearls, bien qu'induisant un blocage de sa microporosité, n'entraîne pas de diminution dramatique de sa capacité de double couche. Néanmoins, il faut être conscient que d'autres substrats carbonés peuvent remplir ces critères et être compatibles avec des stratégies de greffage. Les nano-oignons de carbone par exemple, non poreux mais présentant des surfaces développées de plusieurs centaines de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ peuvent être envisagés. Dans les perspectives de poursuite de ce projet, l'étude de différents carbones, activés ou non comme matériau substrat devrait être une piste principale de recherches. C'est d'ailleurs un des axes principaux du projet ANR ICROSS qui étudiera l'impact du greffage sur différents types de carbones activés ou mésoporeux monodisperses.

Le succès de ce projet de thèse a reposé sur la collaboration fructueuse entre l'Université du Québec à Montréal et l'Université de Nantes. Les compétences de chacun des deux laboratoires en matière de fonctionnalisation de surface et de systèmes de stockage électrochimique ont permis un avancement rapide du projet. Les résultats encourageants obtenus permettent d'envisager de prometteuses perspectives pour la suite de cette thèse. La capacité stockée ainsi que l'énergie spécifique des dispositifs peuvent être augmentées en synthétisant par exemple de nouvelles molécules capables d'échanger plus de deux électrons, mais toujours en maintenant une masse molaire la plus faible possible. Cet aspect est illustré dans le diagramme de la Figure. Conclusions.2 qui donne, pour quelques molécules électroactives, la capacité faradique apportée en fonction de leur masse molaire. La substitution de différents groupements organiques sur les motifs quinones va faire

varier le potentiel redox des molécules greffées pour l'adapter au dispositif visé. Finalement, la synthèse de nouvelles molécules actives en milieu organique permettrait l'utilisation d'électrolytes non-aqueux, organiques ou liquides ioniques de façon à augmenter la tension de travail et donc l'énergie spécifique des systèmes.

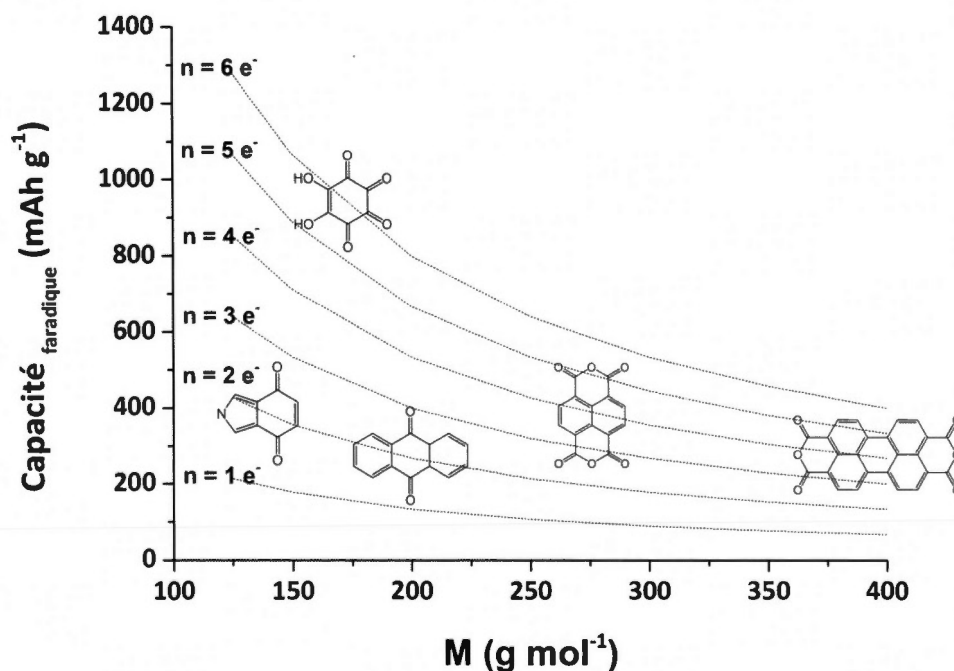


Figure Conclusion.2 Capacité faradique apportée pour quelques molécules électroactives, exprimée en mAh g^{-1} de molécules en fonction de leur masse molaire (g mol^{-1})

REFERENCES

1. N. Devilliers, M.-C. Péra, D. Bienaimé, and M.-L. Grojo, *J. Power Sources*, 2014, **270**, 391–402.
2. W. G. Pell and B. E. Conway, *J. Power Sources*, 2004, **136**, 334–345.
3. G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, and T. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A930–A939.
4. M. Armand and J.-M. Tarascon, *Nature*, 2008, **451**, 652–657.
5. H. Chen, M. Armand, M. Courty, M. Jiang, C. P. Grey, F. Dolhem, J.-M. Tarascon, and P. Poizot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8984–8988.
6. S. E. Burkhardt, M. A. Lowe, S. Conte, W. Zhou, H. Qian, G. G. Rodriguez-Calero, J. Gao, R. G. Hennig, and H. D. Abruña, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7176–7187.
7. M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4245–69.
8. A. Burke, *J. Power Sources*, 2000, **91**, 37–50.
9. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, 2nd edn., 1980.
10. von H. Helmholtz, *Ann. der Phys. und chemie*, 1879, **243**, 337–382.
11. M. Gouy, *J. Phys. théorique appliquée*, 1910, **9**, 457–468.
12. D. L. Chapman, *Philos. Mag. Ser. 6*, 1913, **25**, 475–481.
13. O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie*, 1924, **30**, 508–516.
14. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 441–501.
15. E. R. Nightingale, Jr., *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1381–1387.
16. J. Chmiola, C. Largeot, P. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Angew. Chemie*, 2008, **47**, 3392–3395.
17. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors : Scientific fundamentals and technological applications*, Plenum publishers, New York, Kluwer., 1999.
18. B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, *J. Power Sources*, 1997, **66**, 1–14.
19. J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin, and O. Crosnier, *MRS Bull.*, 2011, **36**, 513–522.
20. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 845–854.

21. D. Linden, *Handbook of batteries*, 2nd edition., 1995.
22. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 1539–1548.
23. J. Robert and J. Alzieu, *Les Tech. l'ingénieur*, 2005, **D3 353**, 1–13.
24. R. J. Brodd, K. R. Bullock, R. a. Leising, R. L. Middaugh, J. R. Miller, and E. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, K1–K11.
25. F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt, and R. Villafáfila-Robles, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16**, 2154–2171.
26. P. Van den Bossche, F. Vergels, J. Van Mierlo, J. Matheys, and W. Van Autenboer, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 913–919.
27. T. Pandolfo, V. Ruiz, S. Sivakkumar, and J. Nerkar, in *Supercapacitors*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, Wiley-VHC., 2012, pp. 69–101.
28. H. I. Becker, 1957, US Patent 2800616, General Electrics.
29. D. L. Boos, 1970, US Patent 3536963, Standard Oil Co.
30. P. Sharma and T. S. Bhatti, *Energy Convers. Manag.*, 2010, **51**, 2901–2912.
31. J. R. Miller, in *Supercapacitors*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, Wiley-VCH., 2012, pp. 509–525.
32. <http://www.batscap.com/supercapacite/conception.php>,
<http://www.batscap.com/supercapacite/conception.php>, 01/12/2014.
33. Basic Energy Sciences Workshop on electrical energy storage, Report of the Basaia Energy Sciences Workshop on Electrical Energy storage April 2-4 2007, http://web.anl.gov/energy-storage-science/publications/EES_rpt.pdf, 01/12/2014.
34. R. Kötz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2483–2498.
35. J. R. Miller and A. F. Burke, *Electrochem. Soc. interface*, 2008, **17**, 53.
36. H. Gualous and R. Gallay, *Les Tech. l'ingénieur*, 2014, **D3 335**, 1-12.
37. [Http://www.supercondensateur.com/supercondensateur-recuperer-energie-freinage-voiture](http://www.supercondensateur.com/supercondensateur-recuperer-energie-freinage-voiture), <http://www.supercondensateur.com/supercondensateur-recuperer-energie-freinage-voiture>, 01/12/2014.
38. <https://w3.usa.siemens.com/mobility/us/Documents/en/rail-solutions/railway-electrification/dc-traction-power-supply/sitras-ses2-en.pdf>,
<https://w3.usa.siemens.com/mobility/us/Documents/en/rail-solutions/railway-electrification/dc-traction-power-supply/sitras-ses2-en.pdf>, 01/12/2014.
39. http://www.bombardier.com/content/dam/Websites/bombardiercom/supporting-documents/BT/Bombardier-Transport-ECO4-MITRAC_Energy_Saver-EN.pdf,

- http://www.bombardier.com/content/dam/Websites/bombardiercom/supporting-documents/BT/Bombardier-Transport-ECO4-MITRAC_Energy_Saver-EN.pdf, 01/12/2014.
40. <http://www.supercondensateur.com/applications>,
<http://www.supercondensateur.com/applications>, 01/12/2014.
 41. C. Arbizzani, M. Biso, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, and M. Mastragostino, *J. Power Sources*, 2008, **185**, 1575–1579.
 42. M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 5567–5580.
 43. E. Frackowiak, G. Lota, and J. Pernak, *Solid State Ionics*, 2005, 3–5.
 44. G. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, and S. Passerini, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 1325–1332.
 45. G. B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, and S. Passerini, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 1300–1307.
 46. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. Kotz, *Carbon N. Y.*, 2005, **43**, 1303–1310.
 47. C. Largeot, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2009,
<http://thesesups.ups-tlse.fr/529/>, 01/12/2014.
 48. P. Simon and A. Burke, *Electrochem. Soc. interface*, 2008, **17**, 38–43.
 49. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, *Science (80-.)*, 2006, **313**, 1760–1763.
 50. R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A7–A12.
 51. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730–2731.
 52. C. R. Pérez, S.-H. Yeon, J. Ségalini, V. Presser, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 1081–1089.
 53. W.-Y. Tsai, P.-C. Gao, B. Daffos, P.-L. Taberna, C. R. Perez, Y. Gogotsi, F. Favier, and P. Simon, *Electrochem. commun.*, 2013, **34**, 109–112.
 54. D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, and P. Simon, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 651–654.
 55. J. K. McDonough, A. I. Frolov, V. Presser, J. Niu, C. H. Miller, T. Ubieta, M. V. Fedorov, and Y. Gogotsi, *Carbon N. Y.*, 2012, **50**, 3298–3309.

56. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, *Science* (80-.), 2011, **332**, 1537–1541.
57. T. Brousse, D. Bélanger, and D. Guay, in *Supercapacitors*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, 2012, pp. 257–288.
58. <http://www.elton-cap.com/products/>, <http://www.elton-cap.com/products/>, 01/12/2014.
59. K. Lian and Q. Tian, *Electrochem. commun.*, 2010, **12**, 517–519.
60. T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, and P. Simon, *J. Power Sources*, 2007, **173**, 633–641.
61. T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6**, A244–A248.
62. T. Brousse, M. Toupin, and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A614–A622.
63. J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A484–A492.
64. Y. M. Vol'fkovich and T. M. Serdyuk, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, **38**, 935–958.
65. http://www.axionpower.com/PbC_Battery_Overview, http://www.axionpower.com/PbC_Battery_Overview, 01/12/2014.
66. L. T. Lam and R. Louey, *J. Power Sources*, 2006, **158**, 1140–1148.
67. A. Cooper, J. Furakawa, L. Lam, and M. Kellaway, *J. Power Sources*, 2009, **188**, 642–649.
68. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, and F. Béguin, *Appl. Phys. A*, 2005, **82**, 567–573.
69. <http://www.saftbatteries.com/fr/recherche-batterie/snc-le-condensateur-%C3%A0-base-de-nickel-de-saft>, <http://www.saftbatteries.com/fr/recherche-batterie/snc-le-condensateur-%C3%A0-base-de-nickel-de-saft>, 01/12/2014.
70. S. Faraji and F. N. Ani, *J. Power Sources*, 2014, **263**, 338–360.
71. J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin, and J. H. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5**, H7–H10.
72. Y. Wang, D. Zhou, D. Zhao, M. Hou, C. Wang, and Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **160**, A98–A104.
73. J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi, and F. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2632–2641.

74. Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, Y. Zhao, S. Mu, and F. Gao, *Electrochim. Acta*, 2014, **123**, 158–166.
75. P. A. Nelson and J. R. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A1313–A1317.
76. S. Nohara, T. Asahina, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, N. Sugoh, H. Iwasaki, and C. Iwakura, *J. Power Sources*, 2006, **157**, 605–609.
77. P. Poizot and F. Dolhem, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2003–2019.
78. C. Costentin, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2145–2179.
79. M. Quan, D. Sanchez, M. F. Wasylkiw, and D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12847–12856.
80. M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse, and D. Bélanger, *Electrochim. Acta*, 2012, **82**, 250–256.
81. P. S. Guin, S. Das, and P. C. Mandal, *Int. J. Electrochem.*, 2011, **2011**, 1–22.
82. A. Le Comte, T. Brousse, and D. Bélanger, *Electrochim. Acta*, 2014, **137**, 447–453.
83. J. Balach, M. M. Bruno, N. G. Cotella, D. F. Acevedo, and C. A. Barbero, *J. Power Sources*, 2012, **199**, 386–394.
84. X. Chen, H. Wang, H. Yi, X. Wang, X. Yan, and Z. Guo, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8262–8270.
85. A. S. Kumar and P. Swetha, *Colloids Surfaces A*, 2011, **384**, 597–604.
86. B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, and M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1757–1764.
87. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5883–5884.
88. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, and J. Michel Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 201–207.
89. R. L. McCreery, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2646–2687.
90. A. Laforgue, T. Addou, and D. Bélanger, *Langmuir*, 2005, **21**, 6855–6865.
91. A. Mesnage, X. Lefe, P. Je, G. Deniau, and S. Palacin, *Langmuir*, 2012, **28**, 11767–11778.
92. J. Lehr, B. E. Williamson, B. S. Flavel, and A. J. Downard, *Langmuir*, 2009, **25**, 13503–13509.

93. B. L. Hurley and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, B252–B259.
94. A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 491–501.
95. A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 4801–4812.
96. A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, and F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4541–4549.
97. A. J. Downard, *Electroanalysis*, 2000, **12**, 1085–1096.
98. F. Barrière and A. J. Downard, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 1231–1244.
99. C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4735–4741.
100. C. Martin, O. Crosnier, R. Retoux, D. Bélanger, D. M. Schleich, and T. Brousse, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 3524–3530.
101. M. P. Stewart, F. Maya, D. V Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuiness, D. L. Allara, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 370–378.
102. V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. M. Hermite, G. Deniau, P. Viel, and S. Palacin, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 6323–6330.
103. D. Bélanger and J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3995–4048.
104. S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, and M. M. Chehimi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 4143–4166.
105. R. L. McCreery and A. J. Bergren, in *Aryl diazonium salts: New coupling agents in polymer and surface science*, ed. M. M. Chehimi, 2012, pp. 219–240.
106. G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, and D. Bélanger, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4117–4122.
107. Z. Algharaibeh and P. G. Pickup, *Electrochem. commun.*, 2011, **13**, 147–149.
108. Z. Algharaibeh, X. Liu, and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, 2009, **187**, 640–643.
109. P. Griess, *J. Chem. Soc.*, 1865, **18**, 268–272.
110. K. P. C. Vollhardt and N. E. Schore, *Traité de chimie organique*, Bruxelles, De Boeck., 2004.

111. F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Chimie organique avancée. Tome 2, Réactions et synthèses*, De Boeck., 1997.
112. C. Galli, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 765–792.
113. S. Baranton and D. Belanger, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6961–6967.
114. J. Agullo, S. Canesi, F. Schaper, M. Morin, and D. Bélanger, *Langmuir*, 2012, **28**, 4889–4895.
115. E. Lebègue, L. Madec, T. Brousse, J. Gaubicher, E. Levillain, and C. Cougnon, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 12221–12223.
116. J. A. Belmont, R. M. Amici, and C. P. Galloway, 1998.
117. M. P. Doyle and W. J. Bryker, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 1572–1574.
118. M. P. Doyle, R. J. Bosch, and P. G. Seites, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 4120–4125.
119. C. P. Andrieux and J. Pinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14801–14806.
120. J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 429–439.
121. M. Coulon, C. Reynvaan, and J. Maire, *Les Tech. l'ingénieur*, 1994, D2 660 2 – D2 660 28.
122. J. K. Kariuki and M. T. McDermott, *Langmuir*, 1999, **15**, 6534–6540.
123. M. T. McDermott and R. L. McCreery, *Langmuir*, 1994, **10**, 4307–4314.
124. P. a Brooksby and A. J. Downard, *Langmuir*, 2004, **20**, 5038–5045.
125. J. K. Kariuki and M. T. McDermott, *Langmuir*, 2001, **17**, 5947–5951.
126. M. D'Amours and D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4811–4817.
127. A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse, and Bélanger, *Electrochemistry*, 2013, **81**, 863–866.
128. M. Toupin and D. Bélanger, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5394–5401.
129. C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, *Langmuir*, 2005, **21**, 280–286.
130. M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S. U. Pedersen, and K. Daasbjerg, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1551–1557.
131. A. Bousquet, M. Ceccato, M. Hinge, S. U. Pedersen, and K. Daasbjerg, *Langmuir*, 2012, **28**, 1267–1275.

132. G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, and D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 3788–3796.
133. G. Pognon, T. Brousse, and D. Bélanger, *Carbon N. Y.*, 2011, **49**, 1340–1348.
134. F. Le Floch, A. Thuaire, G. Bidan, and J.-P. Simonato, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 145705 1–145705 8.
135. J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V Kosynkin, W.-F. Hwang, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16201–16206.
136. J. A. Belmont, 1996, US Patent 5554739, Cabot Corporation.
137. P. Abiman, G. G. Wildgoose, and R. G. Compton, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, **3**, 104–117.
138. P. Abiman, G. G. Wildgoose, and R. G. Compton, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, **21**, 433–439.
139. F. Le Floch, J. Simonato, and G. Bidan, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 3078–3085.
140. J. Lehr, B. E. Williamson, and A. J. Downard, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6629–6634.
141. M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, 2008, **24**, 1910–1917.
142. T. Breton and D. Bélanger, *Langmuir*, 2008, **24**, 8711–8718.
143. A. Grondein and D. Bélanger, *Fuel*, 2011, **90**, 2684–2693.
144. M. Gomberg and W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2339–2343.
145. R. M. Eloffson and F. F. Gadallah, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 1769–1771.
146. C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, and D. Bélanger, *Langmuir*, 1997, **13**, 6805–6813.
147. P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, and S. Verneyre, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4570–4575.
148. M. Kullapere, M. Marandi, V. Sammelselg, H. A. Menezes, G. Maia, and K. Tammeveski, *Electrochem. commun.*, 2009, **11**, 405–408.
149. A. Sarapuu, K. Helstein, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, **8**, E30–E33.
150. G. G. Wildgoose, M. Pandurangappa, N. S. Lawrence, L. Jiang, T. G. J. Jones, and G. Compton, *Talanta*, 2003, **60**, 887–893.
151. M. Kullapere, J.-M. Seinberg, U. Mäeorg, G. Maia, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 1961–1969.
152. K. Vaik, J. Schiffrin, and K. Tamme, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **541**, 23–29.

153. K. Vaik, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski, *Electrochem. commun.*, 2004, **6**, 1–5.
154. K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R. J. Potter, and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **515**, 101–112.
155. J.-M. Seinberg, M. Kullapere, U. Mäeorg, F. C. Maschion, G. Maia, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **624**, 151–160.
156. R. D. L. Smith and P. G. Pickup, *Electrochem. commun.*, 2009, **11**, 10–13.
157. R. D. L. Smith and P. G. Pickup, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 2305–2311.
158. K. Kalinathan, D. P. DesRoches, X. Liu, and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, 2008, **181**, 182–185.
159. Y. Yu and C. E. Adams, 2003, US Patent 6 522 522, Cabor Corporation.
160. S. Baranton and D. Bélanger, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24401–24410.
161. P. Georgiou, J. Walton, and J. Simitzis, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 1207–1216.
162. E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, and C. Cougnon, *Electrochim. Acta*, 2013, **88**, 680–687.
163. A. P. Terzyk, *Colloids Surfaces A*, 2001, **177**, 23–45.
164. M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, and A. Dekanski, *Carbon N. Y.*, 1997, **35**, 1047–1052.
165. P. M. A. Sherwood, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 1996, **81**, 319–342.
166. R. Barthos, D. Méhn, a. Demortier, N. Pierard, Y. Morciaux, G. Demortier, a. Fonseca, and J. B. Nagy, *Carbon N. Y.*, 2005, **43**, 321–325.
167. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
168. F. Vautard, H. Grappe, and S. Ozcan, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **268**, 61–72.
169. P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, and A. Jankowska, *Carbon N. Y.*, 2002, **40**, 1521–1531.
170. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, and C. Roy, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **217**, 181–193.
171. M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, and R. G. Compton, *Carbon N. Y.*, 2009, **47**, 2186–2193.

172. J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, and W.-K. Yuan, *Carbon N. Y.*, 2007, **45**, 785–796.
173. J. Lyskawa and D. Bélanger, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4755–4763.
174. J. Lyskawa, A. Grondein, and D. Bélanger, *Carbon N. Y.*, 2010, **48**, 1271–1278.
175. B. W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, and M. Grunze, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 805–808.
176. S. S. C. Yu, E. S. Q. Tan, R. T. Jane, and A. J. Downard, *Langmuir*, 2007, **23**, 11074–11082.
177. T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, and L. C. Brinson, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1290–1295.
178. E. Papirer, R. Lacroix, J.-B. Donnet, G. Nansé, and P. Fioux, *Carbon N. Y.*, 1995, **33**, 63–72.
179. D. M. Anjos, J. K. McDonough, E. Perre, G. M. Brown, S. H. Overbury, Y. Gogotsi, and V. Presser, *Nano Energy*, 2013, **2**, 702–712.
180. K. Fic, M. Meller, G. Lota, and E. Frackowiak, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.*, 2013, **1505**, 3–8.
181. S. Isikli and R. Díaz, *J. Power Sources*, 2012, **206**, 53–58.
182. G. Jürmann, D. J. Schiffrin, and K. Tammeveski, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 390–399.
183. J. R. T. Johnsson Wass, E. Ahlberg, I. Panas, and D. J. Schiffrin, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 2005–2020.
184. X.-Q. Zhu and C.-H. Wang, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 5037–5047.
185. S. Gottis, A.-L. Barrès, F. Dolhem, and P. Poizot, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 10870–10876.
186. K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalaf, and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **564**, 159–166.
187. T. Ishioka, T. Uchida, and N. Teramae, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **449**, 253–260.
188. C. A. Hacker and R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7689–7695.
189. B. Sljukic, C. E. Banks, S. Mentus, and R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 992–997.
190. D. Sun, L. Zhu, H. Huang, and G. Zhu, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **597**, 39–42.

191. S. M. Chathoth, D. M. Anjos, E. Mamontov, G. M. Brown, and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 7291–7295.
192. H. Inoue, Y. Namba, and E. Higuchi, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 6239–6244.
193. V. Ganesh, S. Pitchumani, and V. Lakshminarayanan, *J. Power Sources*, 2006, **158**, 1523–1532.
194. A. I. Inamdar, Y. Kim, S. M. Pawar, J. H. Kim, H. Im, and H. Kim, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 2393–2397.
195. M.-S. Wu, M.-J. Wang, and J.-J. Jow, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 3950–3955.
196. G.-W. Yang, C.-L. Xu, and H.-L. Li, *Chem. Commun.*, 2008, 6537–9.
197. M. Wu and H. Hsieh, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 3427–3435.
198. J.-F. Fauvarque, A. Laforgue, C. Sarrazin, and P. Simon, *Rev. l'électricité l'électronique*, 2004, **10**, 29–33.
199. W. G. Pell, B. E. Conway, W. A. Adams, and J. de Oliveira, *J. Power Sources*, 1999, **80**, 134–141.
200. B. E. Conway, in *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*, 1999.
201. B. E. Conway, in *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*, 1999.
202. J. Nui, B. E. Conway, and W. G. Pell, *J. Power Sources*, 2004, **135**, 332–343.